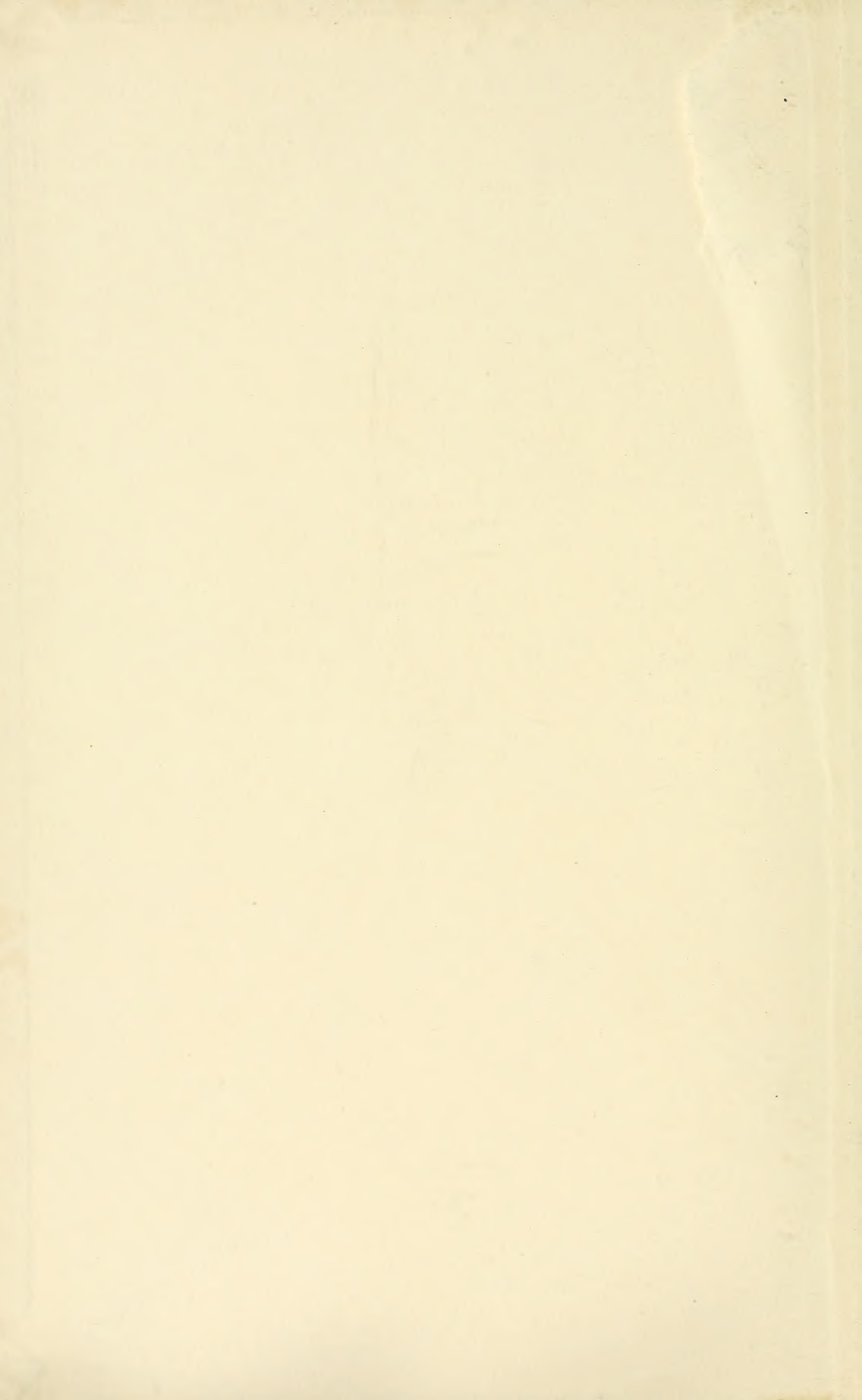

3 1761 07550879 6





HANDBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Direktor TH. BECKERT, Dr. BENDER, Dr. BENEDICT, Dr. BÖRNSTEIN,
Dr. BRAND, Dr. BUNTROCK, Dr. HECHT, Dr. VON HELMOLT, Dr. JURISCH
Dr. LANGE, Prof. Dr. PRAUSNITZ

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

FÜNF BÄNDE.

II. Band.

MIT 235 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE
1895.

Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei in Stuttgart.

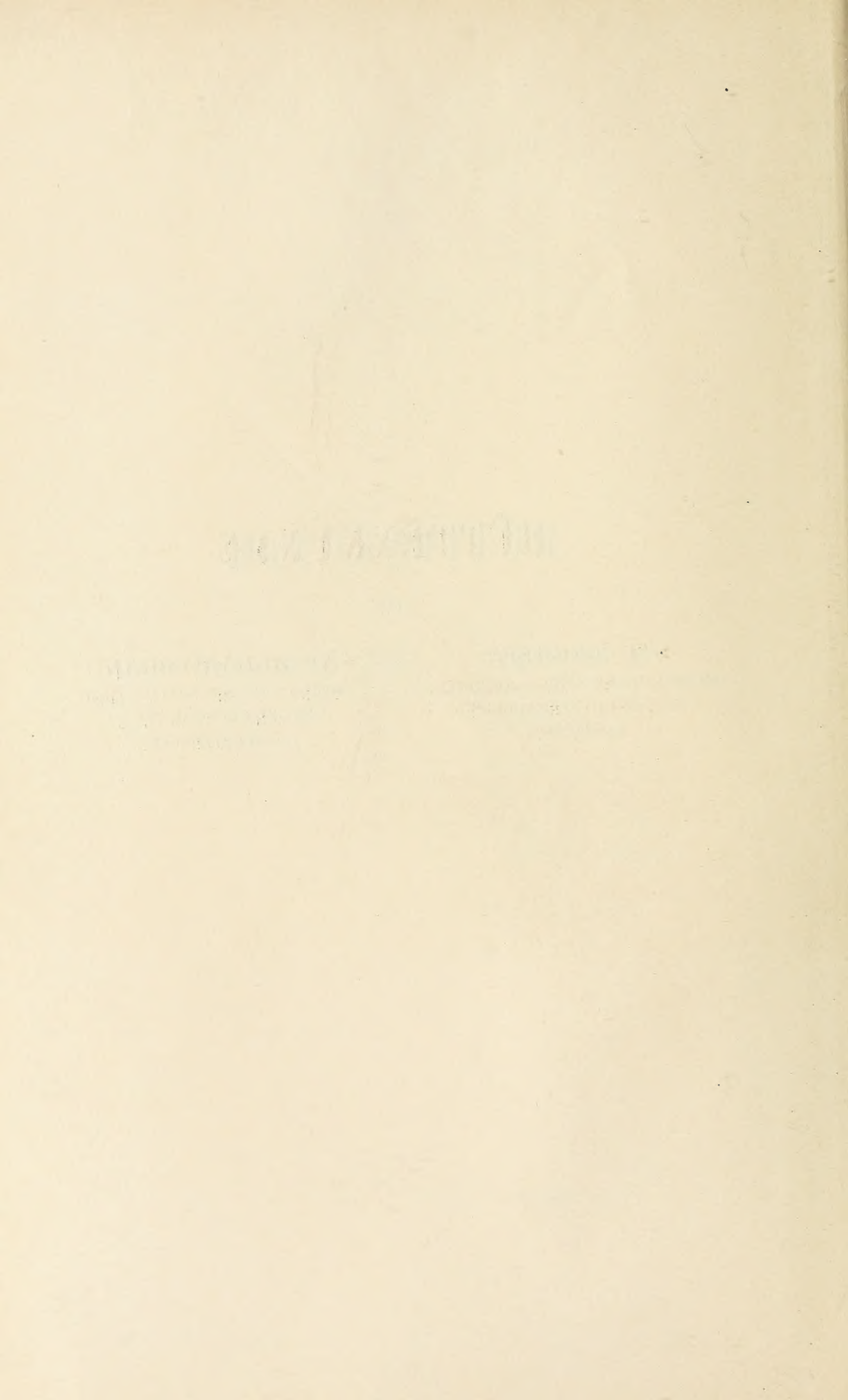
HÜTTENKUNDE

VON

TH. BECKERT
DIREKTOR DER KÖNIGL. MASCHINENBAU- UND HÜTTEN-SCHULE ZU DUISBURG.

UND

DR. ALBANO BRAND
DOCENT AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU CHARLOTTENBURG.



Vorwort.

Bei Abfassung der Hüttenkunde war es das Bestreben der Verfasser, auf möglichst beschränktem Raume den Lesern ein getreues Bild des heutigen Standes der verschiedenen Zweige dieses grossen Gebietes zu geben.

Zu dem Zwecke handelte es sich zunächst darum, scharf zu unterscheiden zwischen Wesentlichem und Nebensächlichem. Durften wir uns z. B. in Geschichtlichem und anderen mehr oder weniger weit abliegenden Nebendingen kurz fassen und uns darauf beschränken, die unvollkommenen älteren Hüttenprocesse kurz anzudeuten, so mussten wir um so mehr Sorgfalt auf die wichtigeren der jetzt gebräuchlichen Verhüttungsmethoden verwenden. Zur Erläuterung derselben hielten wir die Besprechung einzelner typischer Beispiele für belehrender, als die Herzählung aller etwa vorkommenden Abweichungen. Um dem angedeuteten Zwecke gerecht zu werden, wurden ferner Wiederholungen nach Möglichkeit vermieden durch Hinweisung auf die ausführlichere Beschreibung, welche Processe oder Apparate an geeigneter Stelle gefunden hatten, und endlich die elektrolytischen Processe und die Legirungen in gesonderten Kapiteln behandelt.

Es kam den Verfassern zu gute, dass sie neben einer reichen eigenen praktischen Erfahrung die Erfahrungen einer grossen Anzahl von angesehenen Leitern von Hüttenwerken benutzen konnten, welche ihnen ausgiebiges Material zur Verfügung stellten. Sie dürfen es deshalb nicht unterlassen, all den geschätzten Herrn auch an dieser Stelle ihren Dank für die freundliche Unterstützung auszusprechen.

Die bildlichen Darstellungen sind zum grösseren Teile den angeführten periodisch erscheinenden Zeitschriften, zum Teil den von Leitern der Hüttenwerke zur Verfügung gestellten Zeichnungen, in einzelnen Fällen auch den Specialwerken anderer Autoren entnommen. So entstammt Fig. 78, 79 und 80 Percy's Metallurgie, Fig. 101, 102 und 176 Balling's Metallhüttenkunde und verschiedene Abbildungen unter Silber, Gold und Quecksilber dem Werke von Th. Egleston: Metallurgy of Silver, Gold and Mercury in the United States.

Die verschiedenen hier zur Behandlung kommenden Disciplinen stehen auf sehr verschiedener Entwicklungsstufe. Die elektrolytische Metallgewinnung, die Aluminiumgewinnung, die Cyanidlaugung u. a. sind noch in voller Entwicklung begriffen und es ist selbst an einen vorläufigen Abschluss noch nicht zu denken. Wie wir uns im allgemeinen bemüht haben, ein anschauliches und dadurch klares Bild der in Betracht kommenden Industriezweige zu geben, so mussten wir uns bei den in den ersten Stufen der Entwicklung begriffenen Methoden zum Teil darauf beschränken, die Probleme anzuzeigen.

Dass wir auch die zur Zeit der Abfassung unseres Werkes eingetretenen Fortschritte möglichst berücksichtigt haben, und die „Hüttenkunde“ so auch nach dieser Seite hin gerechten Anforderungen zu entsprechen bestimmt ist, werden die Leser hoffentlich überall finden.

Brand.

Gross-Lichterfelde, im März 1895.

Inhaltsverzeichniss.



Einleitung.

Hüttenprodukte.

Im weitesten Sinne bezeichnet man als Hüttenprodukte sämmtliche bei den metallurgischen Processen entstehenden Stoffe und unterscheidet dieselben gewöhnlich als Hauptprodukte, Nebenprodukte, Zwischenprodukte und Abfallprodukte.

Der Hauptzweck der metallurgischen Processe ist, aus den Erzen Metalle, Metalllegirungen und Metallverbindungen als Hauptprodukte zu gewinnen. Dabei bringt es das Wesen der Hüttenprocesse mit sich, dass eine gewisse Menge sich nothwendig ergebender (fester, flüssiger und gasförmiger) Abfallprodukte entsteht. Da die Erze selten einfach zusammengesetzt sind, sondern meist verschiedene nutzbare Körper, wenn auch oft in geringen Mengen enthalten, so sucht man auch diese, so weit es sich lohnt, als Nebenprodukte zu gewinnen. Zur Gewinnung von Nebenprodukten geben ausserdem häufig auch die bei der Verhüttung zugesetzten Stoffe Veranlassung. Ferner wird das Hauptprodukt selten aus dem Erz direkt in einer Operation gewonnen; zumeist bedarf es mehrerer Processe, besonders wenn das Erz mehrere Metalle gleichzeitig enthält, die von einander geschieden werden müssen. Hierbei entstehen Zwischenprodukte, welche gleichsam das Rohmaterial für jede weitere metallurgische Operation abgeben. Die Anzahl der Zwischenprodukte ist häufig sehr bedeutend und ihre Verarbeitung alleine oder mit anderen zusammen oft so verwickelt, dass man förmliche Stammbäume aufstellen muss, um einen Ueberblick über den Zusammenhang der verschiedenen Operationen und das Ausscheiden der einzelnen Endprodukte (Haupt- und Nebenprodukte) aus dem Processe zu gewinnen.

1. **Hauptprodukte.** Die Hauptprodukte der Hüttenprocesse sind in den weitaus meisten Fällen regulinische Metalle. Als Rohmetalle sind sie mit grösseren oder geringeren, oft recht bedeutenden Mengen fremder Metalle, Metalloide oder Metalloxyde verunreinigt, welche durch den Raffinationsprocess auf den Stufen der Gare und des Raffinads (Feinmetall bei Gold und Silber) immer

mehr abnehmen, aber selten ganz beseitigt werden. Chemisch reines Metall wird bei Hüttenprocessen nur selten, wie etwa bei der elektrolytischen Kupferraffination und anderen elektrolytischen Scheidungen, erhalten.

Eisen wird immer, sowohl als Roheisen wie in den reinsten Sorten von Schmiedeeisen und Stahl, in Verbindung mit anderen Stoffen (Kohlenstoff, Silicium, Mangan u. s. w.) verwendet, weil nur in dieser Form seine schätzbaren Eigenschaften hervortreten.

Häufig bleibt es dem Werthe nach unentschieden, welches von den Endprodukten als Hauptprodukt anzusehen ist, wie bei der Verhüttung von silberreichen Bleierzen, von Fahlerzen, kupferhaltigen Schwefelkiesen. Manche Metalle werden zusammen in Form einer Legirung gewonnen und nicht weiter getrennt, weil sie als solche technisch verwerthbar sind, z. B.: Hartblei, Kupfernickel, Nickeleisen, Aluminiumeisen etc.

In selteneren Fällen ist das Hauptprodukt ein zusammengesetzter Körper, z. B.: Nickeloxyd, Schwefelantimon, arsenige Säure, Kupfervitriol, Wolframsäure etc. Obgleich sonst im Allgemeinen die eigentlichen Hüttenprocesse und chemisch technologischen Processe scharf getrennt werden, kommt es doch vor, dass mit einem schon abgeschiedenen Metalle oder einem zusammengesetzten Körper weitere Veränderungen vorgenommen werden, wodurch das Hüttenprodukt den Charakter eines Fabrikates erhält. Beispiele hierfür sind die Ueberführung von Quecksilber in Zinnober, die Verarbeitung von Arsenik zu gelbem Arsenglase, von Blei in Kaufglätte.

2. **Nebenprodukte.** Bei vielen hüttenmännischen Operationen werden Nebenprodukte gewonnen, so z. B. Cadmium und Quecksilber bei der Verhüttung der Zinkblende, Wismuth aus Kobalt-, Nickel aus Kupfer-, Wolframsäure und Wismuth aus Zinnerzen. Der meiste Arsenik wird als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von komplexen Blei-, Silber-, Kupfer-, Zinn-, Nickel- und Kobalterzen erhalten. Bei der Raffination der Rohmetalle gewinnt man geringe Mengen anderer nutzbarer Metalle, welche als Verunreinigungen zugegen waren, z. B. Silber aus Kupfer und in grossem Umfange aus Blei. Bei der Zinkentsilberung des letzteren speciell sind eine ganze Reihe von Nebenprodukten aufzuzählen: Gold, Silber, Kupfer, Antimon, endlich Zinkweiss und Bleioxyd als Anstrichfarben.

Beim Eisenhochofenbetrieb tropft gelegentlich metallisches Zink aus den Fugen des Mauerwerks oder Blei dringt durch den Bodenstein und sammelt sich in nicht unbedeutenden Mengen bei schlesischen Hochöfen in den darunter liegenden Kanälen, beziehungsweise bei Oefen des Eschweiler Bergwerk-Vereins in seitlich angebrachten Herden. Bei der Verhüttung zinkhaltiger Eisenerze, auch zinkhaltiger Blei- und Kupfererze werden zinkische Ofenbrüche und Flugstaube erhalten, welche für die Zinkgewinnung als Ausgangsprodukt dienen.

Produkte, welche gewöhnlich zu den Abfällen gehören, eignen sich gelegentlich zur Herstellung von Nebenprodukten. So werden Eisenhochofenschlacken granulirt, auf Cement verarbeitet oder direkt

zu Schlackensteinen gegossen, wie dies auch mit den Schlacken der Mansfelder Kupferhochöfen und der Kupferflammöfen in Swansea der Fall ist. Die phosphorhaltigen Thomasschlacken sind ein schätzbares Düngmittel geworden.

Als wichtiges Nebenprodukt wird beim Rösten von Bleierzen, Kupfererzen und Steinen Schwefelsäure (auch Schwefel) in grossen Mengen gewonnen. Die bei der Metallgewinnung auf nassem Wege entstehenden Laugen, sei es dass sie von den Auslauge- oder von den elektrolytischen Processen herrühren, geben bei der Verarbeitung: Kupfervitriol, Eisenvitriol, Eisenoxyd, Nickelvitriol, Glaubersalz u. drgl. m.

3. **Zwischenprodukte.** Nur selten erhält man bei der Verhüttung eines Erzes direkt ein Fertigprodukt. Es ist dies der Fall beim Hochofenprocess, soweit das Roheisen direkt zu Gusswaaren Verwendung findet, dann bei der Sublimation von Arsen und Quecksilber, endlich bei einigen durch Elektrolyse gewonnenen Metallen: Aluminium, Magnesium, Natrium, zu deren Herstellung an und für sich sehr reine und vorher gereinigte Rohmaterialien verwendet werden. Wenn bei der Reduktion von Metalloxyden direkt Metall erhalten wird, so ist dieses gemeinhin Rohmetall und als solches Zwischenprodukt, aus dem durch Raffination das reine Metall gewonnen werden muss, wie dies der Fall ist bei der Verhüttung oxydischer Kupfer-, Zink-, Nickel-, Zinn- und Antimonerze oder wenn das Metall (Kupfer, Wismuth, Platin, Silber, Gold) im Erz gediegen vorkommt.

a. **Steine.** Die Zahl der Zwischenprodukte bei der Verarbeitung von geschwefelten Erzen ist gewöhnlich gross und um so grösser, je komplicirter das Erz zusammengesetzt ist. Beim Rohschmelzen solcher Erze koncentriren sich die Schwefelmetalle, da eine Reduktion nicht stattfindet, in einem Steine oder Leche, welcher sich von der Schlacke vermöge seines grösseren specifischen Gewichtes absondert. Es ist bei der Beschickung dafür Sorge zu tragen, dass die Schlacke die zur völligen Trennung vom Stein erforderlichen Eigenschaften: Leichtschmelzigkeit und geringes Volumgewicht erhält. Steine begegnen uns bei der Verhüttung von Kupfererzen (Kupferstein, Dünnstein), Nickelerzen (Nickelstein, Nickelkupferstein), Silbererzen (Rohstein), Bleierzen (Bleistein), und man benutzt die grosse Verwandtschaft der drei ersten Metalle um durch Zusatz von Schwefelkies geringe Mengen derselben in einem Stein anzusammeln und vor Verschlackung zu schützen, falls das Schmelzgut keinen oder nur einen ungenügenden Schwefelgehalt hatte. Statt Schwefelkies kann auch Gyps oder Glaubersalz zugeschlagen werden. Schwerspath ist zu vermeiden, weil er mit seinem hohen specifischen Gewicht zwischen Stein und Schlacke steht, und indem er sowohl in den einen (als BaS) wie in die andere (als BaO) eingeht, ihre gegenseitige Absonderung erschwert und zur Bildung von Zwischenprodukten Veranlassung giebt, welche zu Metallverlusten führen. Zinkblende in den Erzen ist gefürchtet, weil sie gleichfalls ähnliche Gebilde (Schaumstein, in Schweden skumnas genannt) erzeugt. Man kann dieser Unzuträglichkeit nur durch vollständige Beseitigung des Schwefels auf dem Wege der Abröstung entgehen. Uebrigens nehmen

auch die Schlacken mit wachsender Basicität, besonders kalkreiche Schlacken, Stein auf.

Die Steine vom Rohschmelzen geben bei ihrer weiteren Verarbeitung Veranlassung zur Bildung einer ganzen Reihe neuer Zwischenprodukte. Unter den zu Gebote stehenden Mitteln zur Zersetzung der Schwefelmetalle spielen die Röstprocesse die grösste Rolle. Durch das Erhitzen unter Luftzutritt wird der Schwefelgehalt vermindert: ein Teil wird gas- und dampfförmig (S; SO_2; SO_3) ausgetrieben, ein anderer bleibt theils verwandelt zurück, so dass das Röstgut in ein Gemenge von Sulfureten, Sulfaten und Metalloxyden übergeht. Beim erneuten Schmelzen nehmen diejenigen Metalle, welche zum Schwefel die grösseste Verwandtschaft haben, den noch vorhandenen Schwefel für sich in Anspruch und es hängt von dem Grade der Röstung ab, ob durch Reaktion der Sulfurete, Sulfate und Oxyde auf einander oder durch unmittelbare Reduktion der Oxyde bereits regulinische Metalle ausgeschieden werden. Jedenfalls kommt man durch diese Operation der Gewinnung der werthvollen und der Verschlackung der werthlosen Metalle einen Schritt näher. Je mehr Verunreinigungen zu verschlacken sind, desto häufiger sind die Operationen der Steinröstung und Schmelzung des Steinrostes zu deren Beseitigung zu wiederholen. Derjenige Koncentrationsstein, aus welchem man nach völligem Abrösten des Schwefels (Todtrösten) das Schwarzkupfer abscheidet, besteht im wesentlichen nur noch aus Halbschwefelkupfer.

Nach Fournet ist die Affinität des Kupfers zum Schwefel am stärksten und nimmt bis zum Arsen ab nach folgender Reihe, in die Nickel und Kobalt nach den Untersuchungen Schweder's (B.H.Z. 1878) eingefügt sind: Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Silber, Antimon, Arsen.

Jedes Schwefelmetall dieser Reihe wird durch die Vorhergehenden zersetzt und die Zersetzung erfolgt um so energischer, je weiter die beiden Metalle von einander entfernt stehen. Man macht hiervon Anwendung bei der Niederschlagsarbeit, um unabhängig von den obigen Röstungen und Schmelzungen ein Metall als solches, z. B. Blei aus Bleikupferstein, durch Eisen auszuscheiden.

Die Steine (ihrem äusseren Habitus nach glanzlos, grau bis schwarz, meist porös) bestehen im wesentlichen aus Sulfureten elektropositiver Metalle. Sie enthalten in der Hauptsache Kupfer, Eisen, Blei eventuell Nickel nebst Kobalt und untergeordnet Zink, Mangan, Silber, wozu sich noch geringe Mengen der elektronegativen Metalle Antimon und Arsen gesellen.

Was nun die Konstitution der Steine anbelangt, worüber es eine grosse Literatur giebt, so ist wohl zweifellos die Ansicht von Rammelsberg richtig: krystallisirte Mansfelder Kupfersteine und krystallisirte Oberharzer Bleisteine beständen aus isomorphen Mischungen von Cu_2S, FeS bezw. PbS, $nFeS$, Es mag dahingestellt bleiben, ob in den Steinen Sulfosalze (Verbindungen elektropositiver und elektronegativer Schwefelmetalle) vorhanden sind (Bredberg); als nachgewiesen zu betrachten ist jedenfalls, dass von Kupfer, Eisen, Blei, Nickel keine niedrigeren Schweflungsstufen als: Cu_2S, FeS, PbS, NiS darin existiren.

Die Steine sind mehr oder weniger paramagnetisch und zwar in dem Masse, dass, wenn der Paramagnetismus von Eisen gleich 100 gesetzt wird, bei jenen bis zu 75 und darüber beobachtet worden ist. Die Steine sind nicht homogen und zeigen oft schon für das blosse Auge metallische Ausscheidungen, welche sich, mit dem Magnet nach der Pulverisirung ausgezogen, als: Eisen, Nickel, Kobalt, (Kupfer, Blei, Silber enthaltend) bestimmen. Der Paramagnetismus der Steine rührt von den ersten drei Metallen her und seine Stärke ist ihrer Menge proportional. Untersuchungen in dieser Richtung von Münster (B.H.Z. **1878**) machen es wahrscheinlich dass nach dem Ausziehen der paramagnetischen Theile aus den Steinen nur Sulfurete der elektropositiven Metalle von der oben angegebenen Zusammensetzung zurückbleiben.

Die geschmolzenen Körper verhalten sich untereinander ähnlich wie die tropfbar flüssigen. Manche mischen sich in allen Verhältnissen zu homogenen Massen wie verwandte Metalle (Silber und Gold; Eisen, Nickel und Kobalt); andere mischen sich gar nicht bezw. mengen sich nur mechanisch wie Wasser und Oel (Metalle und Silikate); eine dritte Gruppe mischt sich in beschränkten Verhältnissen wie Wasser und Brom und in diesem Falle sind auch die vorliegenden Sulfurete und ihre Metalle, sowie manche Metalle und ihre Oxyde (z. B. Eisen, Kupfer, Nickel). Das Lösungsvermögen scheint, wie bei Wasser und Salzen, mit der Temperatur zuzunehmen; bei eintretender Abkühlung scheiden sich dann diejenigen Körper, die Metalle, zuerst aus, welche den höheren Schmelzpunkt haben. Vermöge ihres grösseren Volumgewichtes sinken sie nieder und man findet am Grunde des Schmelzflusses eine Anhäufung derselben.

Bekannt sind die Kupferausscheidungen in Kupfersteinen, besonders in Koncentrationssteinen, welche häufig blasenförmige Hohlräume draht- oder haarförmig auskleiden. Durch Oxydation des flüssigen Steins an der Luft und durch Wechselzersetzung ($Cu_2S + 2Cu_2O = Cu_6 + SO_2$) bildet sich bei der Abkühlung schweflige Säure, welche ebenso wie bei der Raffination des Kupfers die Porosität veranlasst. In die entstandenen Hohlräume wird beim Erstarren des Steins das noch plastische Kupfer hineingepresst. Im Mansfeld'schen beobachtet man im Spurstein bei langsamem Abkühlen auch Silberausscheidungen dieser Art.

b. **Speisen.** Die Speisen sind ein seltner auftretendes Zwischenprodukt und bestehen vorwiegend aus Arsen- und Antimonmetallen. Beim Verschmelzen von Erzen, welche Arsen und Antimon führen, verbinden sich diese als elektronegative Metalle mit elektropositiven und bevorzugen dabei besonders Nickel, Kobalt, Eisen, dann Blei, Kupfer, Silber, mit denen wir sie auch in Mineralien am meisten verbunden finden. In geringer Menge pflegen Arsen und Antimon, wenn Steinbildung stattfindet, in den Stein zu gehen; bei Speisen dagegen finden sich untergeordnet Schwefelmetalle beigemengt; auch Metalle treten ein, welche Silicium und Kohlenstoff enthalten.

Die Speisen zeigen ein blättriges oder körniges Gefüge und haben oft starken Metallglanz. Ihre Farbe wechselt zwischen weiss,

stahlgrau und schwarz, doch kommen auch hellspeisgelbe bis messingfarbene vor. Dem specifischen Gewichte nach setzen sie sich zwischen dem Metalle und dem Steine ab. Beim Verschmelzen komplexer Erze oder Hüttenprodukte kommt es vor, dass, nach dem Abstechen der geschmolzenen Massen aus dem Ofen, im Vortiegel sich vier Schichten nach dem Volumgewicht über einander absondern: Metall, Speise, Stein, Schlacke.

Ueber die eigentliche Konstitution der Speisen ist kein Zweifel: in krystallisirten Partien zeigen sie ein bestimmtes atomistisches Verhältniss des elektropositiven und elektronegativen Bestandtheils: R_2As, R_3As, R_4As; sie sind aber noch mehr wie die Steine geneigt, Metalle aufzulösen, welche sich beim Erstarren ausscheiden. Durch Aufnahme von Eisen gehen die Speisen in die Eisensauen über, in welchen sich häufig auch seltnere Metalle wie Molybdän und Vanadin anreichern. In den Sauen der Eisenhochöfen findet sich oft reichlich, in kupferrothen Würfeln krystallisirt, Cyanstickstofftitan.

Man verarbeitet die Eisensauen zur Gewinnung der werthvollen Metalle, indem das Eisen durch oxydirende Processe z. B. durch Verblasen im kleinen Garherd mit Quarz entfernt wird, wobei sich Nickel, Kobalt und Kupfer koncentriren, oder indem man diese Metalle durch Zuschlag von schwefelhaltigen Materialien in einem Stein koncentrirt; auch durch Auflösen in verdünnten Säuren, um Vitriole und im Rückstande Gold und Silber zu gewinnen.

Man unterscheidet Nickel-, Kobalt-, Blei- und Kupferspeise, je nachdem die Speise beim Verschmelzen der einen oder anderen Erze bei Gegenwart von Arsen und Antimon sich bildet. Arsen scheint sich besonders gern mit Nickel, Kobalt und Eisen zu verbinden; Antimon dagegen auch mit Kupfer und Blei. Bleispeise entsteht seltener bei der Verhüttung von eigentlichen Bleierzen als beim Verbleien komplexer Silbererze und goldhaltiger Kiese. Wie Kupfer durch Zuschlag von geschwefelten Produkten in einem Stein, so wird Nickel und Kobalt aus arsenfreien Produkten durch Zuschlag von Arsenkies in einer Speise angesammelt. Speciell benutzt man die leichtere Verschlackbarkeit des Kobalts, um bei Herstellung von Kobaltgläsern durch Zuschlag einer gemessenen Menge arseniger Säure das schädliche Nickel (mit wenig Kobalt) in einer Speise abzuscheiden und so die Smalte ganz von Nickel zu befreien. Bemerkenswert ist, dass auf der Insel Luzon (Manila) beim Verblasen von Enargit und Tennantit, zweier Sulfarsenerze (gegen 50 Proc. Kupfer, 30 Proc. Schwefel, 20 Proc. Arsen enthaltend,) im offenen Herd auf Kupferstein keine Speisebildung stattfindet. Das meiste Arsen wird hier beim Erzschmelzen als Schwefelarsen verdampft und der Rest beim Koncentrations- und Raffinationsschmelzen beseitigt. (B.H.Z. **1865**, 37.) Eine ausgesprochene Antimon-Kupferspeise wird in Ungarn auf der Stephanshütte beim Verschmelzen von quecksilberhaltigen Fahlerzen (ca. 25 Proc. Schwefel, 30 Proc. Kupfer, 25 Proc. Antimon und wenig Eisen) erhalten. Anfangs suchte man das Auftreten von Speise durch Zusatz von Kiesen zu beschränken; später setzte man immer weniger Kiese zu, um den Stein möglichst von

Antimon zu befreien und dasselbe in der Speise zu koncentriren. Die Rohspeise von der Zusammensetzung:

Cu — 26,93
Sb — 62,41
Fe (Ni, Co) — 9,11
S — 1,37
Ag — 0,20

wurde zwecks Herstellung eines verkäuflichen Rohantimons mit reichlichem Zuschlag von Schwefelkies u. s. w. auf einen 15proc. Kupferstein verschmolzen und weisses Rohantimon mit spiegelnden Flächen von der Zusammensetzung: Sb — 85 Proc., Cu — 10 Proc., S — 2 Proc., Ni + Co — 1,5 Proc. gewonnen. (B.H.Z. **1865** u. **1866**.)

Die sonstige Verarbeitung der Speisen ist eine ähnliche wie die der Sauen. Sie werden zu Oker im kleinen Garherd auf Schwarzkupfer verblasen und, weil dieses wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Antimon und Nickel ein schlechtes Raffinad geben würde, durch Schwefelsäurelaugung, wobei das Edelmetall gewonnen wird, auf Kupfervitriol verarbeitet (vrgl. Schwefelsäurelaugung).

Bei der oxydirenden Röstung wird Arsen und arsenige Säure leichter verflüchtigt, als die entsprechenden Antimonverbindungen. Die gebildeten arsensauren und antimonsauren Salze müssen dann durch reducirendes Rösten in Metall zurückgeführt werden, worauf wieder oxydirend geröstet wird.

c. **Oxydische und metallische Zwischenprodukte** kommen bei den verschiedenartigsten Hüttenprocessen vor. Von Bedeutung sind besonders diejenigen, welche sich bei den Raffinationsprocessen der Rohmetalle ergeben. Viele von ihnen gehen in den eigenen Betrieb, zur Gewinnung des Hauptmetalls daraus, zurück; andere, in denen sich die Verunreinigungen stark angereichert haben, werden anderen Betrieben überwiesen, um auf die nutzbaren Begleitmetalle verarbeitet zu werden. Zu den ersteren gehören Kupferkrätzen und Kupferschlacken von der Raffination des Kupfers, Zinkoxyde und Bodenzink von der Raffination des Zinks, Saigerdörner (auch Härtlinge) von der Herstellung des Zinns, Eisenschlacken von den Frischprocessen des Eisens, vor allem aber die sich beim Abtreiben silberhaltigen Bleis auf dem Treibherde bildende Bleiglätte, welche, soweit sie nicht Handelswaare ist, einem reducirenden Schmelzen (Glättefrischen) unterworfen wird. Der vor der Glätte sich bildende antimonhaltige Abstrich wird, ebenso wie die ähnlichen Produkte von der Raffination und von der Zinkentsilberung des Bleis auf Hartblei verarbeitet; auch der Herd geht in den Bleiprocess zurück oder wird auf Wismuth zu gute gemacht. Das erste Produkt der obigen Processe, der sogenannte Abzug (eigentlich Krätze), wird dem Kupferhüttenprocesse überwiesen.

Für die Blei- und Zinkoxyde des Cordurié-Processes hat man eigene Verarbeitungsmethoden, ebenso für den aus Zink, Blei und Silber bestehenden Reichschaum. (Vgl. Zinkentsilberung.)

Bei der Amalgamation von Gold- und Silbererzen sammelt man das Edelmetall in einem Zwischenprodukt, dem Gold- und Silber-

amalgam, aus dem zunächst durch Destillation die einer weiteren Reinigung und Scheidung zu unterwerfenden Rohmetalle gewonnen werden.

Reiche Schlacken der Blei-, Kupfer-, Zinn- und anderer Schacht- und Flammofenprocesse, soweit sie zur Gewinnung des darin enthaltenen Metalls in den Process zurückgehen, sind als Zwischenprodukte zu betrachten.

Bei den Röstprocessen erhalten wir die dem Reduktionsprocess zu überweisenden Oxyde (auch wohl Salze oder Säuren von Zink, Kupfer, Blei, Arsen u. s. w.). Durch Röst- und Laugprocesse werden die Kiesabbrände für die Gewinnung von Roheisen vorbereitet. Nickeloxyd tritt uns sowohl beim trockenen wie beim nassen Wege entgegen.

4. **Abfallprodukte.** In diese Kategorie gehören als beabsichtigte Hüttenprodukte Schlacken und Gase und als unbeabsichtigte Ofenbrüche, Flugstaub und gewisse unvermeidliche Rückstände von den verschiedenen Processen. Wenn auch diese Stoffe im Grossen Ganzen als Abfälle beseitigt werden, so gelangt doch auch manches von ihnen wieder in den Process, sei es aus hüttentechnischen Gründen, sei es um darin enthaltenes Metall zu gewinnen.

a. **Schlacken.** Die im Wesentlichen aus Oxyden bestehenden Schlacken, welche von Raffinations- und anderen Processen herrühren, wie Kupfergarschlacken, sehr gare Eisenfrischschlacken etc., sind bereits als Zwischenprodukte gekennzeichnet worden. Sie enthalten nur untergeordnet dem Herd oder dem Rohmetall entstammende Kieselsäure. Die Schlacken, um welche es sich hier handelt, sind die sogenannten Silikat- (bezw. Aluminat-) Schlacken, Verbindungen der Kieselsäure und der Thonerde mit den alkalischen Erden, wie auch mit den Oxyden der Schwermetalle und mit anderen Beimengungen, denen die Kieselsäure das Gepräge aufdrückt.

Die Schlacken sind erdige, steinige bis glasartige Produkte, welche sowohl bei oxydirenden wie reducirenden Schmelzungen in Schacht- und Flammöfen und anderen hüttenmännischen Apparaten und zwar meist in grossem Massstabe entstehen. Wenn dieselben auch thatsächlich in den meisten Fällen zu den werthlosen Abfällen zählen, wenn ihre Schmelzung und Beseitigung auch Kosten verursacht, so dürfen sie doch nicht als unvermeidliches Uebel betrachtet werden. Bei den Eisen- und Metallhüttenprocessen schützt die Schlacke im Gestell das reducirte Metall oder den Stein vor der oxydirenden Wirkung des Gebläsewindes und ausserdem ist sie bei den meisten Schmelzprocessen, hauptsächlich bei denen in Schachtöfen und in ausgeprägtester Weise bei der Erzeugung des Roheisens ein wichtiger Regulator für den Betrieb, wesshalb die Kenntniss der Zusammensetzung der Schlacken, ihrer Schmelzbarkeit, Struktur, Färbung, ihres Volumgewichtes u. s. w. für den Hüttenmann von der grössten Bedeutung ist.

Die Bestandtheile der Schlacke stammen aus der Beschickung: Erz, Brennstoff und Zuschläge. In Eisenhochofenschlacken sind gewöhnlich als Basen: Kalkerde, Bittererde, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, als Säure: Kieselsäure enthalten. Alkalien, Baryterde, Halogen- und Schwefelverbindungen kommen

nur untergeordnet vor und selten sind Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd. Die Metallhüttenschlacken haben meist dieselben Grundbestandtheile und immer geringe Mengen von dem Oxyde desjenigen Metalles, auf dessen Gewinnung die Schmelzung gerichtet ist; ein grösserer Gehalt der Schlacke daran deutet dagegen auf eine mangelhafte Leitung des Processes. Ausserdem enthalten sie oft grössere Mengen fremder Metalloxyde (Kupfer- und Bleischlacken z. B. Zinkoxyd), auf deren Verschlackung hingearbeitet wird, und vielfach bildet bei ihnen Eisenoxydul die Hauptmenge der Basen.

Die Kieselsäure kann theilweise durch Thonerde, welche in der Hitze die Rolle einer Säure spielt, vertreten werden; doch sind ausgesprochene Aluminatschlacken im Grossen Ganzen selten, während Thonerde in geringerer Menge in den meisten Silikatschlacken anzutreffen ist. Neben der Kieselsäure sind oft noch Phosphor-, Schwefel-, Arsen-, Antimonsäure und die hitzebeständigen Säuren von Schwermetallen und Metalloiden (Wolfram-, Chrom-, Titan-, Vanadin-, Molybdän-, Borsäure), letztere aber nur zufällig und spurenweise anzutreffen. Endlich kann die sonst homogene Schlacke noch Körner von Metall (Eisen, Kupfer, Zinn etc.) oder von Stein und Speise, gelegentlich auch Theile von ungelöster Kieselsäure mechanisch eingeschlossen enthalten.

Die bei gewöhnlicher Temperatur spröde und indifferente Kieselsäure ist in der Hitze eine sehr starke, vielleicht die stärkste Säure, welche andere Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure etc.) aus ihren Verbindungen austreibt; zugleich wird sie ausserordentlich duktil, welche Eigenschaft sich noch in den kieselsäurereichen, glasartigen Schlacken ausprägt, welche sich zu feinen Fäden ausziehen lassen.

Ein Schwefelgehalt der Schlacken ist in manchen Fällen erwünscht. Um z. B. den Schwefel zu verhindern in's Roheisen zu gehen, bringt man ihn durch reichlichen Zuschlag von Kalk oder Manganoxyden als Schwefelcalcium bezw. Schwefelmangan in die Schlacke. Bei den Metallhüttenprocessen ist die Aufnahme von Schwefelmetallen durch die Schlacke (vrgl. Steine) gefürchtet, weil sie zu Metallverlusten Veranlassung giebt. Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelsilber werden mechanisch in der Schlacke verzettelt, wenn nicht genug Sulfurete vorhanden sind, um zur Ansammlung in einen Stein Gelegenheit zu geben.

Manche Schlacken, welche bei rascher Abkühlung glasig sind und muscheligen Bruch zeigen, nehmen bei langsamer Abkühlung ein steinartiges (krystallinisches) Aussehen an oder zeigen in glasiger Grundmasse krystallinische Ausscheidungen, eine Erscheinung, welche man beim gewöhnlichen Glase als entglasen bezeichnet. In den Hohlräumen der krystallinisch erstarrten Schlacken finden sich oft wohlausgebildete Krystalle, welche nach Gestalt und Zusammensetzung mit natürlich vorkommenden Silikaten übereinstimmen. Die Würdigung dieser Beobachtung führte unter Beseitigung der älteren Annahme, dass die Schlacken regellose Gemenge verschiedener Bestandtheile seien, zu der Einsicht, dass man es auch bei den amorphen Schlacken mit wohlcharakterisirten chemischen Verbindungen zu thun habe. Nun ergiebt sich allerdings, dass Säuren und Basen nicht immer in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zu einander stehen. Zur

Erklärung dieses anormalen Verhaltens hat man Mischungen verschiedener Sättigungsstufen angenommen, während die Erscheinung der Entglasung und manche analoge Beobachtungen z. B. bei Steinen, Speisen, Legirungen zu der plausibleren Annahme führen, es handle sich um eine Lösung überschüssiger Basis oder Säure durch das gesättigte Silikat des Schmelzflusses.

Die Kieselsäure kann sich in mehrfachen Verhältnissen mit Basen vereinigen. Um nun die in der Hüttentechnik auftretenden Silicirungsstufen zu charakterisiren, legt man den Silikatformeln nicht das Verhältniss der Basenmoleküle zu den Säuremolekülen, sondern das Verhältniss der Sauerstoffatome der Basen (+ O) zu den Sauerstoffatomen der Säuren (— O) zu Grunde. Nach Berzelius betrachtet man diejenige Sättigungsstufe, welche auf 1 Atom Sauerstoff in der Basis 3 Atome Sauerstoff in der Säure enthält, als neutrale und bezeichnet dementsprechend die abnehmenden oder zunehmenden Verhältnisse als saure bezw. basische Verbindungen. Die wichtigsten bei Schlacken und Mineralien vorkommenden Silikate sind:

		+ O : — O	Chemische Bezeichnung	Metallurgische Bezeichnung
4 RO, SiO_2	oder R_4SiO_6	2 : 1	—	Subsilikat
2 RO, SiO_2	„ R_2SiO_4	1 : 1	⅓ Silikat,	Singulosilikat
4 RO, $3SiO_2$	„ $R_4Si_3O_{10}$	1 : 1,5	½ „	Sesquisilikat
RO, SiO_2	„ $RSiO_3$	1 : 2	⅔ „	Bisilikat
2 RO, $3SiO_2$	„ $R_2Si_3O_8$	1 : 3	Neutrales „	Trisilikat.

Hierbei bezeichnet R ein zweiwerthiges Radikal.

Wenn Sesquioxyde (R_2O_3) als Basen in die Schlacken eintreten, so gestalten sich die chemischen Formeln folgendermassen:

		+ O : — O	Chemische Bezeichnung	Metallurgische Bezeichnung
4 R_2O_3, $3SiO_2$	oder $R_8Si_3O_{18}$	2 : 1	—	Subsilikat
2 R_2O_3, $3SiO_2$	„ $R_4Si_3O_{12}$	1 : 1	⅓ Silikat,	Singulosilikat
4 R_2O_3, $9SiO_2$	„ $R_8Si_9O_{30}$	1 : 1,5	½ „	Sesquisilikat
R_2O_3, $3SiO_2$	„ $R_2Si_3O_9$	1 : 2	⅔ „	Bisilikat
2 R_2O_3, $9SiO_2$	„ $R_4Si_9O_{24}$	1 : 3	Neutrales „	Trisilikat.

Die Aufgabe der meisten hüttenmännischen Schmelzprocesse zur Abscheidung der Metalle aus ihren Verbindungen besteht darin, die Reduktion der schweren Metalloxyde bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken und die begleitenden Mineralsubstanzen zu verschlacken; eine zweite Gruppe von Schmelzprocessen bezweckt die Ansammlung von Schwefelmetallen in einen Stein; beide Zwecke sind nur zu erreichen, wenn die Schlacke eine entsprechende Beschaffenheit hat. Eine dritte Gruppe von Schlacken, welche bei der Raffination der erschmolzenen Metalle sich bilden, zeigt im Verlauf des Processes wechselnde Zusammensetzung und ist aus anderen Gesichtspunkten zu beurtheilen.

Im Allgemeinen müssen die Schlacken vier Bedingungen erfüllen:

1. Ihr Volumgewicht muss möglichst gering, jedenfalls niedriger als das des zu erschmelzenden Produktes sein, damit eine gute Absonderung beider stattfinde und die Schlacke das letztere nach der Ausscheidung bedecke und vor der Einwirkung des Gebläsewindes

schütze. Das Volumgewicht steigt mit dem Gehalt an Metalloxyden und wechselt zwischen 2,3 bis 4,2.

2. Die Schlacke muss während der ganzen Dauer des Processes möglichst gleichförmig sein; dies ist das beste Zeichen für einen gut geleiteten Hüttenprocess.

3. Die Schlacke muss verhältnissmässig leichtschmelzig und genügend dünnflüssig sein, damit kein unnöthiger Aufwand an Brennmaterial entsteht und das Schmelzprodukt (Metall oder Stein) sich gut sammeln kann.

4. Die Schlacke muss eine Zusammensetzung haben, dass sie unter keinen Umständen eine chemische Einwirkung auf das fertige Schmelzprodukt ausübt.

Die Bedingungen der Schlackenbildung und die Anforderungen an ihre Eigenschaften sind bei jedem Hüttenprocesse andere und deshalb tragen die Schlacken meist charakteristische Merkmale ihrer verschiedenen Herkunft. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung, wie namentlich auch hinsichtlich der Farbe, die je nach der gegenseitigen Menge der gewöhnlichen färbenden Metalloxyde (von Eisen, Mangan, Kupfer, Blei etc.) eine grosse Mannigfaltigkeit der Nüancen zeigt, welche noch durch Spuren seltener Metalloxyde (von Wolfram, Titan etc.) vermehrt wird. Bei einem bestimmten Schmelzprocess giebt die Farbe der Schlacke oft wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Ofenganges. Die Struktur der Schlacken wechselt nach der Zusammensetzung und den Abkühlungsverhältnissen. Rasch erkaltete kieselsäurereiche Schlacken sind meist glasig oder porcellanartig; bei langsamer Erkaltung werden sie steinig. An Basen reichere Schlacken zeigen immer steinigen und bei zunehmendem Gehalt an Erden erdigen Bruch. Sehr kalkreiche Schlacken zerfallen zu weissem Pulver. In dem Masse wie die Kieselsäure zunimmt schwindet die Krystallisationsfähigkeit der Schlacken.

Die Schmelzbarkeit, Flüssigkeit und Erstarrbarkeit der Schlacken, Eigenschaften, welche von ihrer Zusammensetzung abhängen, sind von grosser ökonomischer, sowie hüttentechnischer Bedeutung und gestatten einen Schluss auf die Silicirungsstufe. Zähflüssige Schlacken, die siliciumreicheren, nennt der Hüttenmann saiger; dünnflüssige, von mehr basischem Charakter, frisch; erstere erstarren langsam, letztere rasch.

Die Bildungstemperatur der Schlacken ist von ihrer Schmelztemperatur verschieden und liegt oft wesentlich höher, was seinen Grund darin hat, dass die einzelnen, zum Theil für sich sehr schwer oder gar nicht schmelzbaren Bestandtheile vor dem Eintritt in die Verbindung molekulare (nur unvollkommen bekannte) Aenderungen zu erleiden haben. Beim Umschmelzen des fertigen Gemenges oder der fertigen Verbindung fällt diese Arbeit natürlich weg. Im Besonderen findet man leicht und schwerschmelzenden Quarz, ohne zu wissen, worin der Unterschied eigentlich beruht. In vielen Fällen kann man den Brennmaterialienverbrauch beim Schmelzen durch ein vorhergehendes Rösten verringern. Die quarzige Gangart der Erze wird hierdurch gelockert und zerklüftet, wodurch auch die einzelnen Theile den reducirenden Gasen leichter zugänglich werden.

Was die Schmelzbarkeit der Schlacken betrifft, so sind die einfachen Silikate bei weitem schwerer schmelzbar als zusammengesetzte und man kann im Allgemeinen sagen: aus je mehr Bestandtheilen eine Schlacke besteht, desto leichter schmelzbar ist sie. Thonerdesilikate sind in unseren metallurgischen Oefen unschmelzbar, Bittererde und Kalksilikate sehr schwer schmelzbar und äusserst strengflüssig; tritt aber Thonerde zu den letzteren, so ist das Doppeltsilikat leichtschmelzig und leichtflüssig. Die Silikate der Alkalien sind am leichtflüssigsten, doch werden Alkalien selten als Schmelzmittel in Metallhüttenprocessen angewandt, wie etwa bei Verstopfung des Ofens durch saure Schlacken. Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Blei-, Wismuth-, Kupferoxyd-Silikate sind leichtschmelzig und beeinflussen auch die Schlacke in gleicher Weise; besonders Mangan macht sie dünnflüssig, selbst Trisilikate; Zinkoxyd bildet ein äusserst schwerschmelziges Silikat und ist in der Schlacke nicht gerne gesehen.

Am leichtesten schmelzbar sind im Allgemeinen Sesqui- und Bisilikate, schwerer Singulo- und Subsilikate, am schwersten Trisilikate und es ist mehr anzurathen, eine schwerschmelzige Schlacke durch Zusatz von Kalk, welcher sie schwerflüssig, als durch Kieselsäure, welche sie zähflüssig macht, zu erzielen. Im Abschmelzen eines Theils Schlacke sind je nach der Natur derselben 340 bis 560 Calorien erforderlich.

Der Hüttenmann gattirt verschiedene Erze und Zuschläge, in der Art, dass eine Schlacke von entsprechendem Volumgewicht und gewünschter Schmelzbarkeit entsteht. (Berechnung des Möllers vgl. Eisen.) Die Schlacken dürfen sich nicht früher bilden, bis die Reduktion der Metalloxyde beendigt ist, sonst werden dieselben leicht von der Schlacke aufgenommen, wie es oft bei niedrigen Schachtöfen der Fall ist, wo die Oxyde vor vollendeter Reduktion in den Schmelzraum gelangen. Bei Schachtöfen von entsprechender Höhe ist diese Gefahr geringer und bei Flammöfen ist man in dieser Beziehung besser gestellt, weil man die Reduktionsperiode beliebig lange ausdehnen kann. Ferner ist die Beschickung des Ofens (der Möller) so einzurichten, dass die Schmelztemperatur der Schlacke nicht viel höher liegt als die des ausgeschiedenen Metalles. Ein zu hoher Schmelzpunkt der Schlacken kann Metallverflüchtigungen und wegen der damit verbundenen höheren Reduktionstemperatur Ausscheidungen von Bestandtheilen (z. B. Eisen bei Kupfer- und Bleihüttenprocessen) zur Folge haben, welche störend auf den Schmelzprocess wirken. Beim Eisenhochofenbetrieb finden sich manche Ausnahmen von dieser Regel und wir werden sehen, wie die Konstitution des Roheisens wesentlich von der Basicität und damit von der Schmelztemperatur der Schlacken abhängt.

Beim Kupfererzschmelzen und bei der Bleiarbeit (Niederschlagsarbeit und Röstreduktionsarbeit) setzt man gern basische Eisenschlacken zu, welche sehr leichtflüssig sind, weil sie die quarzige oder thonige Bergart der Erze leicht auflösen, um so eine zwischen Bisilikat und Singulosilikat liegende Schlacke zu erzielen. Kalkschlacken vermeidet man, weil sie strengflüssiger sind und desshalb, trotz ihres geringen Volumgewichts der Eisenschlacke gegenüber, die Ansammlung des

Schmelzproduktes (Stein oder Metall) erschweren. Beim Verschmelzen von bleihaltigen Silikaten (Röstreduktionsarbeit) treibt das Eisenoxydul der zugeschlagenen basischen Eisenschlacken oder des Spatheisensteins das Blei aus dem Silikate aus und in Gegenwart von Kohle zerlegt das Eisen bei der Niederschlagsarbeit das Schwefelblei.

Wesentlich anders wie bei der Kupfer- und Bleigewinnung verhält es sich mit den Schlacken, welche bei der Herstellung des Roheisens entstehen. Früher als man sich vor gewissen Verunreinigungen hüten musste und die technischen Hilfsmittel weniger entwickelt waren, suchte man sich nach Möglichkeit der Normalschlacke von Bodemann (56 Proc. SiO_2, 30 Proc. CaO, 14 Proc. Al_2O_3) anzunähern, welche verhältnissmässig leichtschmelzig (1300—1400°) ist. Beim Erzeugen dieser Schlacken brachte man wohl Silicium in's Eisen, welches beim Puddelprocess günstig wirkte, konnte aber keinen Schwefel entfernen. Gegenwärtig ist man nicht mehr so abhängig von Verunreinigungen, wo man durch kräftigere Gebläse und erhitzten Wind die Temperatur im Hochofen vollständig in der Hand hat, und kann auch schwefelhaltige Erze verarbeiten, da die verbesserten Hilfsmittel erlauben, von der sauren auf die basische Schlacke überzugehen. Man stellte so Singulosilikate, und indem man den Kalkzuschlag immer mehr vergrösserte, auch Subsilikate her z. B.:

Singulosilikat			Subsilikat		
SiO_2	34,3	Proc.	SiO_2	18,8	Proc.
Al_2O_3 . . .	15,6	„	Al_2O_3 . . .	12,3	„
CaO . . .	39,5	„	CaO . . .	56,3	„
MnO . . .	2,6	„	MnO . . .	0,5	„
FeO + MnO .	4,5	„	FeO . . .	0,7	„
KO + NaO .	3,4	„	S	1,2	„
S	0,1	„			

Durch die Kalkschlacke wird auch verhindert, dass ein Uebermass von Silicium in's Eisen geht. Später ging man in der Neigung durch Vermehrung des Kalkzuschlages den Schwefel und die Kieselsäure abzuscheiden noch weiter und erzeugte Schlacken unter Subsilikat, welche an der Luft zu weissem Pulver zerfallen wie gelöschter Kalk.

Bei Verhüttung der manganreichen siegerländer Spatheisensteine auf Spiegeleisen brachte man Mangan in die Schlacke, welche dadurch eine grüne Farbe erhielt. Trotzdem sie hochsilicirt war, wurde sie dadurch so dünnflüssig, dass sie im Holzkohlenhochofen mit dem kohlenstoffgesättigten Eisen zugleich abschmolz, bevor eine Verminderung des Kohlenstoffes durch Verbrennung eintreten konnte.

Häufig tritt auch Eisenoxydul in die Schlacke ein, wenn das Erz nicht vollständig reducirt worden, und färbt dieselbe gelb, braun und schliesslich schwarz. Es findet dann Rohgang statt, weil entweder mit einer zu geringen Menge Koks geschmolzen oder zu wenig Kalk zugeschlagen war.

Beim Eisenhochofenprocess ist zu beachten, dass die abzuschmelzende Schlackenmenge recht erheblich ist. Ein gutes Abschmelzen ist noch möglich, aber nur bei Verwendung von Holzkohlen, wenn auf 1 Theil Eisen 0,4 bis 0,5 Theile Schlacken kommen. Dies ist als Minimum zu betrachten. Im Maximum kann die Verhüttung von

Eisenerzen bei 4,5 bis 5 Theilen Schlacke noch lohnend sein. Beachtet man nun, dass die specifische Wärme der Schlacke ungleich höher ist als die des Roheisens — das Verhältniss schwankt zwischen 11 : 16 und 11 : 20 — so erhellt, dass vielfach zur Abschmelzung eines Theils Schlacke das Doppelte an Brennstoff nöthig sein kann, wie für ein Theil Roheisen. Namentlich bei starkem Kalkzuschlag, um graues Roheisen zu erzielen, ist wegen der Schwerschmelzigkeit der Kalkschlacke ein viel bedeutenderer Kokssatz nöthig, als wenn bei saurer Schlacke weisses Eisen hergestellt werden soll, ein Verhältniss, welches in dem wesentlich höheren Preise des ersteren zum Ausdruck kommt.

Zur näheren Charakteristik der einzelnen Silicirungsstufen mögen einige Angaben ihres Verhaltens folgen:

Trisilikate. Diese schmelzen streng, sind sehr saiger, lassen sich wie Glas zu Fäden ziehen, erstarren langsam, zeigen dann ein glasiges Aussehen, muscheligen Bruch und sind wegen des hohen Kieselsäuregehaltes hart. Diese Schlacken bewirken wegen der grossen Schmelztemperatur einen schweren Ofengang; häufig findet sich in ihnen noch ungelöster Quarz. Sie führen leicht Metallverluste herbei, denn wegen ihres hohen Säuregehaltes nehmen sie gern Oxyde auf und wegen ihrer Zähflüssigkeit bleiben Metall- oder Steintheilchen in ihnen hangen. Von Säuren werden sie nicht angegriffen und da sie an der Luft nicht verwittern, eignen sie sich vorzüglich zu Strassenmaterial. Saure Schlacken, mit mehr Kieselsäure als Trisilikate (die Fenstergläser sind Quadrisilikate) kommen bei den Hüttenprocessen nicht vor und auch Trisilikat-Schlacken werden nur selten noch angewandt. Sie fallen z. B. beim Verschmelzen der Mansfelder Sanderze, beim Verhütten von Raseneisensteinen und Sphärosideriten, bei Holzkohlenhochöfen und manchmal beim Bessemerprocess.

Bisilikate bis Sesquisilikate. Schlacken dieser Zusammensetzung zeigen noch die meisten Eigenschaften der Trisilikate, wenn auch in geringerem Masse. Sie fliessen zähe, ziehen noch Fäden, gehen vor dem Festwerden in einen teigigen Zustand über und erstarren langsam zu sehr festen Massen, meist ohne muscheligen Bruch, welche selten zerspringen. Sie eignen sich vorzüglich zu Pflasterungsmaterial. Säuren zersetzen sie schwer oder gar nicht. Die Sättigung des Silikates ist der Art, dass es die Ofenwandungen aus saurem Material nicht angreift. Diese Schlacken haben ferner die gute Eigenschaft, wegen ihrer geringeren Zähflüssigkeit wie die Trisilikat-Schlacken und wegen ihres langsamen Erstarrens sich nicht leicht anzusetzen. Man erzeugt sie gerne, weil sie aus denselben Gründen ein leichtes Sammeln von Metall und Lech gestatten, besonders wenn sie reich an Erden und damit specifisch leicht sind. Vorzüglich bei Eisenhüttenprocessen (Erzeugung von Roheisen und Bessemermetall) sind Bisilikate und Sesquisilikate sehr beliebt; weniger dagegen beim reducirend solvirenden Schmelzen von Kupfer-, Blei- und Manganoxyden (Ferromangan), welche sie leicht in die Schlacke ziehen, wesshalb man hierbei einer basischeren Schlacke den Vorzug giebt. Auch bei Eisenhochöfen rufen sie wohl Rohgang hervor; doch war diese Gefahr früher beim Arbeiten mit Holzkohlen und kaltem Winde, wo man die Temperatur nicht hoch genug steigern konnte, bedeutend grösser als gegenwärtig.

Singulosilikate. Diese Schlacken sind frisch, fliessen dünn, geben keine Fäden und erstarren rasch ohne teigartig zu werden; dabei zerspringen sie und blähen sich stark auf, indem sie die im dünnflüssigen Zustande absorbirten Gase entlassen. Sie werden von Säuren meist vollständig unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure aufgeschlossen. Die Singulosilikate greifen wegen ihrer Basicität das saure Ofengemäuer stark an und machen eine Kühlung des Gestells nöthig. Wegen ihrer leichten Erstarrbarkeit ist die Schlacke mehr zur Bildung von Ansätzen im Herde und zum Einschliessen von Metall und Speisekörnern disponirt, während ihre höhere Schmelztemperatur bei Metallhüttenprocessen die Reduktion von Eisen-, Zink- und anderen Oxyden begünstigt und dadurch einerseits zur Sauenbildung, andererseits zu einem unreineren Schmelzgange Veranlassung giebt. Diese Schlacken führen auch Metallverluste durch das Auflösen von Monosulfiden herbei. Die basischen Schlacken zeigen je nach der Art der Basis ein verschiedenes Verhalten:

Singulosilikate mit viel Erden, hauptsächlich Kalk- und Magnesia, kommen fast nur beim Eisenhochofenprocess mit Koks vor. Sie sind strengflüssiger wie Bisilikat-Schlacken, dabei aber haben sie die angenehme Eigenschaft, sehr dünnflüssig und specifisch leicht zu sein. Die Schlacke ist hell gefärbt, selten von krystallinisch strahligem oder blättrigem Gefüge (manganoxydulhaltig), sondern meist von erdiger oder steiniger, vom Aufblähen löcheriger Struktur.

Singulosilikate mit Erden und Metalloxyden fallen hauptsächlich bei Blei- und Kupferhüttenprocessen. Sie sind leichtschmelziger als die vorhergehenden, haben aber ein höheres Volumgewicht und lassen in Folge dessen Metall und Stein schwieriger sich absondern. Die mehr oder weniger dunkel gefärbten Schlacken blähen sich gerne beim Erkalten auf, wobei die Bläschen durch die starke Kontraktion häufig unter Knistern und Entwicklung von blauen Kohlenoxydgasflämmchen zerstört werden.

Metalloxydhaltige Singulosilikate sind noch leichter schmelzbar, fliessen dünn wie Wasser und erstarren sehr schnell. Ihre Farbe ist braun bis schwarz. Sie haben Metallglanz, ein hohes specifisches Gewicht und krystallisiren gut. Diese Schlacken bilden sich vorzugsweise als Rohschlacken bei Eisenraffinationsprocessen und werden gern als Zuschläge beim Kupfer- und Bleierzschmelzen zugeschlagen. Sie oxydiren sich leicht schon im Ofen, wobei sie Eisenoxyduloxyd ausscheiden und dadurch magnetisch und zugleich schwerschmelziger werden.

Subsilikate. Diese Schlacken fliessen, wenn der Gehalt an Basen nicht allzusehr gesteigert ist, noch dünner als Singulosilikatschlacken, sind sehr frisch und erstarren fast augenblicklich, wobei sie zerspringen. An den Düsen bilden sie leicht Nasen, welche eine gute Vertheilung des Windes hindern. Sie werden auch von schwachen Säuren unter Ausscheidung von Kieselgallerte vollständig zersetzt. Schlacken dieser Art greifen das saure Ofengemäuer stark an.

Subsilikatschlacken mit vorwaltenden Erden, besonders Kalk, werden nur bei Kokshochofenprocessen erzeugt, wenn es sich um die Herstellung von Ferromangan oder um die Beseitigung von Schwefel handelt. Sie sind sehr strengflüssig, sehr kurz und er-

starren sofort, wenn sie den Ofen verlassen. Solche Schlacken zerfallen an der Luft zu weissem Pulver. Subsilikate mit Erden und viel Metalloxyden, leichter flüssig als die vorigen, entstehen zuweilen bei Metallhüttenprocessen, wenn man sich scheut, durch Kieselsäure haltende Zuschläge — welche etwa eine Sesquisilikatschlacke gäben — die Schlackenmenge zu sehr zu vermehren. Sie lösen Einfachschwefelmetalle leicht auf. Subsilikate mit vorwaltenden Metalloxyden sind die beim fortschreitenden Frisch- oder Puddelprocess des Eisens fallenden Garschlacken, welche am Ende des Processes immer basischer werden und in strengflüssiges Eisenoxyduloxyd übergehen. Sie unterscheiden sich von den Rohschlacken durch lichtere Farbe und sind stets dicht, niemals krystallinisch.

b. **Ofenbrüche.** Dies sind zufällige, unbeabsichtigte Hüttenprodukte von untergeordneter Bedeutung, von denen einige unter den Zwischenprodukten bereits aufgeführt sind. Sie bestehen meist aus krystallinischen oder zusammengesinterten Sublimationsprodukten, Sulfiden und Oxyden von Zink, Blei, Antimon, Arsen u. drgl. im Inneren der Oefen. Zink giebt am leichtesten zur Bildung derselben Veranlassung wegen seiner Flüchtigkeit. Ferner gehören dahin Ansätze von Graphit (im Gestelle der Hochöfen) Kieselsäure, Haloid- und Sauerstoffsalzen (z. B. schwefelsaures, kieselsaures, phosphorsaures Bleioxyd) etc., allerlei Metallverbindungen wie Kupfersulfurete, Antimonikel, Eisenglanz u. s. w. in der Sohle von Flamm- und Schachtöfen und endlich metallische Infiltrationen in den Fugen des Mauerwerks, sowie Sauen auf dem Boden der Oefen.

c. **Geschur und Gekrätz.** Ausser den beim Aussaigern und Raffiniren entstehenden Rückständen und Abzügen begreift man darunter alle metallhaltigen Abfälle, welche beim Aufräumen besonders der Schmelzöfen vermengt mit Schlacken, Ofenbaumaterial u. s. w. gesammelt werden. Sie gehen meist wieder in den Process zum Erzschmelzen zurück oder werden auch wohl einer Aufbereitung (Krätzschlich) und gesonderter Verarbeitung unterworfen.

d. **Flugstaub.** Diese auch Ofenrauch, Hüttenrauch, Gichtstaub genannten Abfallprodukte begreifen alle die feinen bei Röst- und Schmelzprocessen mechanisch mitgerissenen Theilchen, welche zum Theil ins Freie entweichen, zum Theil in Röhren, Kanälen, Essen und in besonders angeordneten Flugstaubkammern sich sammeln. Der Flugstaub besteht aus zweierlei Bestandmassen, deren einen die durch den Gebläsewind oder den Luftzug der Essen fortgerissenen festen Erz-, Brennstoff- und Zuschlagtheilchen; den anderen die durch Verdampfung entweichenden und wieder kondensirten oder durch oxydirende Einwirkung der Luft in anderer Form niedergeschlagenen Substanzen umfassen. Der Flugstaub kann demnach alle in der Ofenbeschickung enthaltenen Bestandtheile als Oxyde (ZnO, PbO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, CaO, MgO u. s. w.), Säuren (SiO_2, As_2O_3, Sb_2O_3), Metalle (Ag, Au, Fe), Sulfide, Salze (Sulfate, Phosphate, Chloride), Kohle, Feuchtigkeit u. dergl. enthalten. Das Mengenverhältniss derselben richtet sich nach der Feinheit der Vertheilung, der Zerreiblichkeit und der

Flüchtigkeit der einzelnen Substanzen. Es finden sich zuweilen seltene Elemente im Flugstaub angereichert wie Selen, Indium, Tallium, welche ihrer geringen Menge wegen in der Beschickung nicht nachzuweisen waren.

Der Gichtstaub der Eisenhochöfen wird nicht weiter benutzt, ausser wenn er besonders reich an Zinkoxyd ist; bei Metallhüttenprocessen aber pflegt er reich an nutzbaren Metallen (Blei, Zink, Kupfer) zu sein und wird dem gewöhnlichen Schmelzbetriebe wieder zugeführt, häufig nachdem er mit Kalk oder Thon eingebunden ist, um ein Verstäuben zu verhüten, oder er wird durch besondere Processe (Arsen, Zink, Cadmium) zu gute gemacht.

Der Flugstaub bildet sich oft in grossen Massen, und man sucht ihn wegen seiner werthvollen Bestandtheile möglichst vollständig wiederzugewinnen, dann auch weil seine giftigen Bestandtheile eine grosse Belästigung für die Umgegend bilden und vor allem den Pflanzenwuchs vernichten würden. Es kommen zwei verschiedene Verfahren dazu in Anwendung: die Oberflächenkondensation und die Kondensation auf nassem Wege. Erfahrungsmässig setzt sich der Flugstaub beim Durchstreichen grosser Räume, obgleich diese die Geschwindigkeit des Gasstromes sehr verlangsamen, nicht genügend ab; auch das Hinwegleiten durch lange horizontale Kanäle ist wenig wirksam. Besseres leistet ein System von Kammern, in denen der Gasstrom mit häufiger Brechung vertikal aufwärts und abwärts streicht; am vollkommensten aber wird ein Absetzen des Flugstaubes durch möglichst grosse Oberflächen bewirkt. In Freiberg wendet man mit Erfolg ein System aus zahlreichen schmalen Kanälen an. Freudenberg fand, dass das Absetzen des Flugstaubes von der Temperatur der Gase abhängig sei und im gleichen Verhältnisse zur Wandfläche der durchstrichenen Räume stehe. Eine sehr wirkungsvolle Einrichtung traf man zuerst in Ems und später an manchen anderen Orten durch Hineinhängen von vielen dünnen Eisenblechen in die Zugrichtung der Kanäle. Eine gute Wirkung haben auch in dieser Weise angewandte Drahtbündel.

Das Niederschlagen des Flugstaubes auf nassem Wege geschieht durch Einspritzen von Wasser durch eine Brause in die Abzugsröhren oder indem man die Gase durch etagenförmige Räume mit siebförmig durchbrochenen und von Wasser berieselten Böden leitet. In einzelnen Fällen, wie beim Lothringer Apparat dient das Wasser nur als Sperrflüssigkeit.

e. **Gasförmige Produkte.** Bei den Röst- und Schmelzprocessen entstehen gasförmige Produkte, welche meist als Abfallprodukt zu betrachten sind, in einigen Fällen aber nutzbar gemacht werden. Die beim Rösten von Schwefelmetallen gebildeten Gase verarbeitet man, wenn ihr Gehalt an schwefliger Säure nicht unter 5 Vol.-Proc. beträgt, in Bleikammern auf Schwefelsäure und die Gase der Hochöfen — hauptsächlich der Eisenhochöfen — dienen zu Heizzwecken, falls sie reich genug an brennbaren Bestandtheilen sind.

Die Gase der Eisenhochöfen obgleich nach der Beschaffenheit, dem Gange und der Beschickung der Oefen von wechselnder Zusammensetzung, können nach zahlreichen Analysen im Durchschnitt als aus

Stickstoff . . .	60 Vol.-Proc.	58 Gew.-Proc.
Kohlenoxyd . .	24 „	24 „
Kohlensäure . .	12 „	17 „
Wasserstoff . .	2 „	0,2 „
Grubengas . .	2 „	0,8 „

bestehend angesehen werden. Ausserdem enthalten die Gichtgase noch wechselnde Mengen Flugstaub und Wasserdampf, welche vor ihrer Verwendung, zur Heizung von Winderhitzern in erster Linie, dann von Dampfkesseln und anderen Hüttenapparaten, in der vorher angedeuteten Weise abgeschieden werden müssen.

Das den Schachtöfen bei Metallhüttenprocessen entströmende Gas ist noch sehr wenig untersucht worden. Qualitativ enthält es, neben häufig vorkommender schwefliger Säure, naturgemäss dieselben Bestandteile wie das Gichtgas der Eisenhochöfen, doch überwiegt quantitativ meist die Kohlensäure das Kohlenoxydgas so sehr, dass diesem Gase nur ein geringer Heizwerth zugesprochen werden kann.

Der Grund des geringen Gehaltes der Schachtofengase von Metallhüttenprocessen an Kohlenoxyd liegt darin, dass die Oefen meist nur eine geringe Höhe erhalten, weil die Metalloxyde — mit Ausnahme der Zinnsäure und des Nickeloxyduls — leicht reducirbar sind. Oberhalb der Reduktionszone findet die bei der Reduktion gebildete Kohlensäure nur in geringem Masse die Bedingungen sich mit der rothglühenden Kohle zu Kohlenoxyd zu zersetzen. Muss den Oefen wegen der Bildung und des Abschmelzens der Schlacke eine grössere Höhe gegeben werden, wie z. B. den Hochöfen im Mansfeld'schen beim Rohschmelzen der Kupferschiefer, so finden sich die Gase (deren Analysen hier folgen) auch ähnlich zusammengesetzt und sind zu Heizzwecken tauglich, wie die von Eisenhochöfen:

	Gichtgase von der Krughütte.	Gichtgase von der Kupferkammerhütte.
Kohlensäure . . .	10,8 Vol.-Proc.	15,0 Vol.-Proc.
Kohlenoxydgas . .	16,8 „	14,0 „
Sauerstoff	0,4 „	0,1 „
Stickstoff	72,0 „	70,9 „

Der Stickstoffgehalt ist offenbar zu hoch, weil Wasserstoff und Grubengas darin inbegriffen sind.

Die Gase aus den Oefen und den Centralessen von Metallhüttenwerken enthalten vielfach geringe Mengen schwefliger Säure, welche sich in der Luft zu Schwefelsäure oxydirt, deren Hydrate sich auf die Pflanzen der Umgebung niedersenken und dieselben zerstören. Gesetzlich sind nur 0,005 Vol.-Proc. schwefliger Säure in den Gasen zulässig; ein Ueberschuss muss demnach durch Kalkmilch, Schwefelsäure, Zinkoxyd und andere Absorbtionsmittel den Gasen entzogen werden, wodurch den Hütten namhafte Kosten erwachsen. Die hierzu dienenden Vorrichtungen, sowie die sanitären Massnahmen zum Schutze gegen Vergiftung durch Dämpfe von Quecksilber, Blei, Arsen, Zink, Antimon, Kupfer, finden sich an anderer Stelle dieses Werkes (vrgl. Bd. V) beschrieben.

Metallgewinnung durch Elektrolyse.

Die Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege ist eine Errungenschaft der jüngsten Vergangenheit und hat zweifellos eine bedeutende Zukunft; doch ist die Entwicklung und die Anwendbarkeit derselben bei ihrem ersten Auftreten bedeutend überschätzt worden. Eine grosse Anzahl von Versuchen hat nicht zu praktischen Resultaten geführt. Grössere Erfolge sind eigentlich nur für das Kupfer und neuerdings für das Aluminium und Silber erzielt worden; doch gelangt über die Betriebe derjenigen Kupferhütten, welche die Schwierigkeiten des neuen Verfahrens überwunden haben, wenig in die Oeffentlichkeit. Die Werke verschliessen sich gegen die Aussenwelt, sodass es nur ausnahmsweise gelingt, einen erfolgreichen Betrieb in Augenschein zu nehmen. Der Schwerpunkt der Darstellung muss desshalb auf die Theorie der sich abspielenden Processe gelegt werden. An Vorschlägen, Patenten und Versuchen fehlt es freilich nicht; aber diese bringen so viel Unverbürgtes, so viel sich Widersprechendes, dass die Kritik häufig sehr erschwert wird.

Da die Beziehungen des elektrischen Stromes, sowie seine physikalischen und chemischen Wirkungen, nicht in dem Masse als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, wie die der metallurgischen Processe im engeren Sinne, so mögen ihre Grundlagen in Kürze entwickelt werden.

Wesen und Wirkungen des elektrischen Stromes.

Der elektrische Strom, welcher die Abscheidung der Metalle aus ihren im Schmelzfluss oder in Lösung befindlichen Verbindungen bewirkt, entsteht, wenn elektromotorische Kraft (elektrische Spannung) durch einen „Leiter“ sich ausgleicht. In elektromotorische Kraft können andere Kräfte umgewandelt werden wie: Reibung (Elektrisirmaschine), Wärme (Thermosäule), chemische Affinität (galvanisches Element), mechanische Kräfte (dynamoelektrische Maschine), von denen hier nur die beiden letzteren in Betracht kommen.

Wie alle Kräfte hat gemäss dem allgemein gültigen Princip von der Erhaltung der Energie auch die elektromotorische Kraft ihr mechanisches Aequivalent und bei der Arbeitsleistung des elektrischen Stromes, mag er sich nun in Licht, Wärme, chemische oder mechanische Energie zurückverwandeln, müssen die Arbeitsgrössen sich immer gleich sein: elektrische Arbeit wird aufgewandt und dafür ihr Aequivalent chemische oder andere Arbeit geleistet.

In heterogenen Körpern, am deutlichsten erkennbar bei den Metallen, (aber auch bei Metallen und Flüssigkeiten) treten bei der Berührung elektrische Spannungszustände auf, welche durch Elektroskope nachzuweisen sind und ins Gebiet der Elektrostatik gehören. Das eine Metall wird dabei positiv, das andere negativ elektrisch. Erst wenn die in Spannung befindlichen Metalle durch einen Leiter verbunden werden, welcher gegen beide Metalle elektromotorisch wirkt, durchfliesst ein elektrischer Strom — nach dem Entdecker Galvani galvanischer Strom genannt — diesen Leiter. Nach dem verschiedenen Grade der Erregung hat Volta die Metalle in eine Spannungsreihe geordnet, welche die Grundlage zur rationellen Erzeugung des galvanischen Stromes bildet.

Die Körper zerfallen in Bezug auf ihr Leitungsvermögen für Elektricität in drei Klassen: Leiter erster Klasse, Leiter zweiter Klasse und Nichtleiter. Zu den

ersteren gehören vorzüglich die Metalle und Metalllegirungen, ferner einige Superoxyde und Schwefelmetalle (welche durch den Strom nicht zersetzt werden); zu den letzteren chemisch reines Wasser, manche organische Verbindungen, Verbindungen der sogenannten Metalloide und mancher ihnen nahestehenden Metalle. Die Leiter zweiter Klasse bilden die binären Verbindungen, welche durch den Strom zersetzt werden und zwar in zwei chemisch verschiedene Bestandtheile (Aequivalente), die sich gegenseitig vollkommen sättigen. Hierhin gehören die Säuren, die meisten Salze, diesen nahestehende organische Verbindungen u. s. w.

Verbindet man nun zwei durch Berührung in elektrischer Spannung befindliche Metalle durch einen Leiter erster Klasse, ein drittes Metall, so tritt alsbald ein neuer Gleichgewichtszustand der erregten elektromotorischen Kräfte ein. Ein dauernder Strom ist in diesem Falle nur möglich, wenn das Gleichgewicht gestört wird und so lange es gestört wird. Eine solche Störung findet durch Erwärmen oder Erkälten der Berührungsstellen statt, woraus sich die thermoelektrischen Ströme entwickeln.

Taucht man dagegen zwei verbundene Metalle in einen Leiter zweiter Klasse — eine Flüssigkeit, welche eine binäre Verbindung gelöst enthält —, so findet eine Ausgleichung der elektrischen Spannung durch einen galvanischen Strom statt, und der Strom dauert fort, da die Potentialdifferenz durch die Berührung der Metalle mit der leitenden Flüssigkeit und untereinander, sowie durch Verbrauch von chemischer Energie ständig erneuert wird. Sind die Metalle Zink und Kupfer und die Flüssigkeit verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so wird nach dem elektromotorischen Gesetz das Zink positiv, das Kupfer negativ erregt. Die entgegengesetzten Elektricitäten gleichen sich durch die Berührungsstelle der Metalle aus, indem ein Strom positiver Elektricität vom Kupfer zum Zink fliesst, während innerhalb der Flüssigkeit derselbe Strom vom Zink zum Kupfer geht. In der Spannungsreihe der Metalle, welche für verschiedene Flüssigkeiten etwas abweicht, verhält sich jedes Glied mit dem nachfolgenden positiv, mit dem vorhergehenden negativ elektrisch. Zink und die leichter oxydirbaren Metalle befinden sich immer auf der positiven, Kupfer und die Edelmetalle auf der negativen Seite.

Eine solche Kombination von Leitern (in denen die beiden Metalle einander zunächst nicht berühren, aber nach Bedarf miteinander verbunden werden können) heisst ein galvanisches Element oder eine galvanische Kette und liefert einen Strom, dessen Stärke von der elektromotorischen Erregung der Metalle und von dem Widerstande innerhalb des Elementes abhängt. Die elektromotorische Erregung ist um so grösser, je weiter die beiden Metalle des Elements in der Spannungsreihe von einander abstehen. Mit Hülfe solcher verhältnissmässig schwacher Ströme kann man in einer in den Stromkreis eingeschalteten Zersetzungszelle eine elektrochemische Arbeit leisten, welche der elektromotorischen Erregung an der Elektricitätsquelle äquivalent ist.

Diese Anordnung: Verbindung von Elektricitätsquelle und Zersetzungszelle ist typisch für jede elektrolytische Anlage zu hüttenmännischen Operationen; nur werden die starken Ströme für metallurgische Zwecke gegenwärtig ausnahmslos durch dynamoelektrische Maschinen geliefert. — Bei der Galvanoplastik versieht das Element häufig beide Funktionen.

Die Zersetzungszelle — das Bad — enthält die zu elektrolysirenden Metallverbindungen in Lösung bezw. geschmolzen — Elektrolyt — und in diese eingetaucht leitende, lösliche oder unlösliche Platten — Elektroden —, von denen die eine, mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle verbundene, die positive Elektrode oder Anode, die andere, mit dem negativen Pol verbundene, die negative Elektrode oder Kathode heisst. Schickt man nun den Strom durch die Elektroden, so wird der Elektrolyt zerlegt. Die durch Elektrolyse abgeschiedenen Bestandtheile desselben heissen Ionen. Der elektronegative Bestandtheil oder das Anion geht an die Anode, der elektropositive Bestandtheil oder das Kation scheidet sich an der Kathode ab.

Die Potentialdifferenz an den Polklemmen einer dynamoelektrischen Maschine (u. jeder anderen Elektricitätsquelle) gleicht sich im geschlossenen Stromkreise aus und die Stromstärke oder die Intensität in seinen verschiedenen Theilen, ob sie nun flüssig oder fest seien, ist überall dieselbe. Die Stromstärke bleibt auch ungeändert, wenn die Polspannung an der Dynamomaschine dieselbe bleibt und keine neuen Widerstände im Schliessungskreise auftreten. Die Leitung setzt dem Durchgange der Elektricität einen Widerstand entgegen, den zu überwinden Arbeit erfordert. Dieser Widerstand ist der Länge des einzelnen Leiters direkt, seinem Querschnitt umgekehrt proportional und hängt natürlich von dem Leitungsvermögen des Leiters ab. Allgemein ist die Intensität des Stromes (J) dem Gesammtwiderstande der

Leitung (R) umgekehrt und der elektromotorischen Kraft (E) direkt proportional. Dies ist der Inhalt des von Ohm im ersten Viertel dieses Jahrhunderts aufgefundenen und nach ihm benannten Gesetzes:

$$I = \frac{E}{R}$$

Wenn eine grosse Elektricitätsmenge durch einen dünnen langen Draht als Schliessungsbogen fliessen soll, so erfährt der Draht eine Erwärmung und kommt je nach Umständen zum Glühen und Schmelzen, was einer bedeutenden Arbeitsleistung entspricht; wählt man einen dicken, kurzen Draht, so ist die Erwärmung nur eine geringe und der Strom wird durch diese kleine Arbeitsleistung nur wenig geschwächt. Da der Strom bestimmt ist elektrochemische Arbeit zu leisten, so wird man die Widerstände des übrigen Schliessungskreises möglichst gering machen, damit die Nutzarbeit möglichst gross ausfällt. Bei Verdoppelung der elektromotorischen Kraft und der Intensität ist mithin die Leitung, wenn ihr Widerstand derselbe bleiben soll, doppelt so stark oder nur halb so lang zu nehmen. Wenn man das specifische Leitungsvermögen des Silbers gleich 100 setzt, so zeigt chemisch reines (elektrolytisch gefälltes) Kupfer bis 95, gewöhnlicher Kupferdraht 75, Messing 27, Eisen 12. Es bietet sich demnach reines Kupfer als das passendste Material dar für die Leitungen von der Dynamomaschine zu den Bädern und zwischen denselben.

Elektrische Masse. Für die elektrischen Messungen hat der Elektricitäts-Kongress zu Paris 1881 die absoluten elektromagnetischen oder C. G. S. (Centimeter — Gramm — Sekunde) Einheiten eingeführt. Diese dienen zumeist der Wissenschaft als Masse; für die Technik sind die geeigneteren sogenannten praktischen Einheiten aus jenen abgeleitet: Einheit des Widerstandes ist das Ohm (gleich 10^9 C. G. S. Einheiten); der elektromotorischen Kraft oder der elektrischen Spannung das Volt (gleich 10^8 C. G. S. Einheiten); der Intensität das Ampère (gleich 10^1 C. G. S. Einheiten). Ein Ampère repräsentirt diejenige Stromstärke, welche bei der Spannung eines Volt in einem Schliessungskreise von einem Ohm Widerstand (48,5 m reinen Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser bei 0°Cls.) hervorgerufen wird.

Die durch den elektrischen Strom geleistete Arbeit (T) ist allgemein $T = \frac{E\,I}{g}$ und in Pferdestärken: $\frac{E\,I}{g \cdot 75} = \frac{E\,I}{9{,}81 \cdot 75} = \frac{E\,I}{735}$. Diejenige Anzahl Pferdestärken, welche nach vorstehender Formel die Einheit der elektromotorischen Kraft multiplicirt mit der Einheit der Stromstärke ergeben, also $\frac{\text{Volt} \times \text{Ampère}}{735}$ heisst ein Watt. Endlich heisst Coulomb diejenige Quantität Elektricität, welche in der Sekunde ein Ampère liefert.

Elektrische Messinstrumente. Der Widerstand im Schliessungskreise (oder eines Theiles desselben) wird bestimmt, indem man an seiner Statt so viel Widerstandseinheiten einschaltet, bis dieselbe Stromstärke wie vorher vorhanden ist. Die dazu benutzten Instrumente heissen Rheostaten. Die empirische Widerstandseinheit von Siemens: eine Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 mm Querschnitt bei 0°Cls., ist gleich 0,95 Ohm.

Zur Messung der elektromotorischen Kraft hat man elektrostatische oder galvanometrische oder aus beiden kombinirte Methoden. In der Praxis wendet man Spannungsmesser an, welche die Spannung unmittelbar anzeigen. Ein Volt ist um ein geringes (5 bis 10 Proc.) kleiner als die früher als Einheit dienende elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes.

Die durch den Leiter strömende Elektricitätsmenge oder die Intensität des Stromes wird an ihren Wirkungen gemessen, wofür sich am besten die magnetischen und die chemischen eignen. Die hierzu benutzten Instrumente sind Galvanometer und Voltameter. Bei ersterem giebt der Ausschlag einer Magnetnadel, um welche der Strom in einer bestimmten Weise herumgeleitet wird, Aufschluss; bei letzteren wird in einer eingeschalteten Zelle Wasser zersetzt, oder Silber gefällt und aus dem Volum des Knallgases oder dem Gewichte des Silbers auf die Stromstärke geschlossen, denn die Mengen eines zersetzten Elektrolyten sind nach dem Faraday'schen Gesetz der Stromstärke proportional. Ein Strom von der Stärke eines Ampère zersetzt in der Minute 0,00561 gr. Wasser und fällt in derselben Zeit 0,01968 gr. Kupfer oder 0,06765 gr. Silber.

Weiter besagt dieses Gesetz, dass durch denselben Strom äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt werden, und dass die an den Elektroden entwickelten oder ausgeschiedenen Stoffe (in den Voltametern also Sauerstoff, Wasserstoff, Silber, Kupfer) im Verhältniss ihrer chemischen Aequivalentgewichte (nicht ihrer Atomgewichte) stehen. Derselbe Strom, der aus dem Wasser ein Atom Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff, aus dem Eisenchlorür ($FeCl_2$) ein Atom Eisen und zwei Atome Chlor abscheidet, vermag aus dem Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) ebenfalls nur zwei Atome Chlor freizumachen, denen hier zwei Drittel Atome Eisen äquivalent sind.

Das Faraday'sche Gesetz giebt die Grundlage für die quantitative Berechnung der elektrischen Vorgänge und setzt den Elektrolytiker in Stand, aus sehr genauen Versuchen im Kleinen auf die zu erzielenden Resultate bei grossen Anlagen zu schliessen. Nachdem z. B. mit Sicherheit ermittelt worden ist, dass ein Strom von der Intensität eines Ampère pro Stunde 1,18 gr. Kupfer oder 4,06 gr. Silber in einer Zelle niederschlägt, so wird ein Strom von 1000 Amp. in einem Bade pro Stunde 1,18 kg Kupfer bezw. 4,06 kg Silber und bei Hintereinanderschaltung von 10 Bädern in 24 Stunden ($10 \times 24 \times 1{,}18 =$) 283,2 kg Kupfer oder ($10 \times 24 \times 4{,}06 =$) 974,4 kg Silber liefern.

Es waltet noch ein zweites wichtiges Gesetz, das Thomson'sche, welches das von Joule in Manchester in Bezug auf das mechanische Wärmeäquivalent festgestellte Prinzip von der Erhaltung der Energie auf die Elektrolyse überträgt. Es lautet: „Die elktromotorische Kraft ist gleich dem mechanischen Aequivalent, der bei der Einheit der Stromintensität in der Zeiteinheit in dem Schliessungskreise oder auch durch die chemischen Processe in der Kette erzeugten Wärme." (Vrgl. W. Thomson, Phil. Mag. Sér. 4. Bd. 2. 1881, 429 u. 551.)

Einige Beispiele mögen dies erläutern. Ein Aequivalent Zink (33 g) in verdünnter Schwefelsäure gelöst entwickelt 18444 Wärmeeinheiten. Bei der Auflösung derselben Menge Zink in einer Kette mass Favre wirklich mit Hülfe eines Galvanometers im Stromkreise 18124 bis 18137 Wärmeeinheiten. Ebenso würde sich finden, dass die im Schliessungskreise einer dynamoelektrischen Maschine geleistete Arbeit, sei es als Wärme, sei es als chemische Arbeit in den Bädern, wenn man ihr mechanisches Aequivalent ermittelte, genau der Anzahl Pferdestärken entspräche, welche die Maschine als elektrische Arbeit geliefert hat.

Wenn daher E, I und R elektromotorische Kraft, Stromintensität und Gesammtwiderstand in absolutem (elektromagnetischem) Mass bedeuten und a das mechanische Wärmeäquivalent ist, so besteht für die entwickelte Wärmemenge W die Relation:

$$W = \frac{1}{a} I E$$

und da nach dem Ohm'schen Gesetz $I = \frac{E}{R}$, so ist

$$W = \frac{1}{a} \frac{E^2}{R}.$$

Für $I = 1$ findet sich $aW = E$, welches der obigen Formulirung des Thomson'schen Gesetzes entspricht.

Sekundäre Processe und Polarisation. Der strikte Nachweis des Faraday'schen wie des Thomson'schen Gesetzes stösst im einzelnen Fall auf bedeutende Schwierigkeiten, weil die elektrochemischen Processe selten einfache sind, sondern meistens durch sekundäre chemische Processe mannichfach komplicirt werden. Diese sekundären Processe, — von denen weiterhin noch mehr die Rede sein wird — bestehen in Einwirkung der Ionen auf die Elektroden, sowie auf die Bestandtheile des Elektrolyten. Als feststehend kann man aber betrachten, dass die Wirkungen der Elektrolyse nur an den Elektroden auftreten, und dass der elektrolytische Process von den sekundären rein chemischen Wirkungen völlig unabhängig verläuft.

Ein Theil der Energie des Stromes wird durch den Widerstand der metallischen Leitung, ein anderer grösserer durch den Widerstand der Salzlösungen in den Bädern absorbirt. Der letztere vergrössert sich häufig noch durch Nebenerscheinungen. Wenn sich auf einer der Elektroden oder auch auf beiden, oder an der Berührungsstelle von zwei im Stromkreis liegenden Elektrolyten Substanzen abscheiden, welche schlechter leiten als die Elektroden selbst, so wächst hierdurch der Widerstand des Ueberganges. Eine andere Schwächung erfährt die Stromintensität

durch die Polarisation, welche fast in allen Fällen mehr oder weniger auftritt. Diese Schwächung wird durch einen der Richtung des Hauptstromes entgegengerichteten Strom bewirkt und kann dreierlei Ursache haben: 1) können die an den Elektroden ausgeschiedenen (häufig gasförmigen) Produkte auf jene oder auf den Elektrolyten elektromotorisch wirken; 2) kann die elektromotorische Wirkung der Elektroden in Folge sekundärer Veränderungen durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen verändert werden; 3) können sich an der Berührungsfläche zweier Elektrolyte Substanzen ausscheiden, welche gegen die Elektrolyte anders elektromotorisch wirken als diese unter sich. Die elektromotorische Kraft der Polarisation kann mit denselben Hülfsmitteln bestimmt werden, wie elektrische Spannung überhaupt. Im folgenden werden sich manche Beispiele für die Wirkung der Polarisation darbieten.

Einfluss der Stromdichte. Die genaue Kenntniss des Einflusses der Stromdichte ist für den Elektrotechniker von grösster Bedeutung, weil sie in jedem einzelnen Falle der Elektrolyse bestimmend auf die Art der Zersetzung der Elektrolyten wirkt. Die Stromdichte ist gleich der Stromintensität dividirt durch den Querschnitt des durchflossenen Leiters. Je geringer also die Dichtigkeit des Stromes, d. h. je grösser der Querschnitt des Leiters, desto geringer der Widerstand in demselben. Hiernach scheint es, als könnte man die Elektroden möglichst vergrössern und so den Widerstand der Bäder möglichst herunterziehen; es wird sich aber zeigen, dass andere Verhältnisse hier bald interveniren.

Die sekundären chemischen Processe können in Fällen, wo die Stromdichte sehr gering ist, mithin an den Elektroden nur geringe Mengen der Ionen in der Zeiteinheit auftreten, eine Metallfällung vollständig verhindern, besonders wenn der Elektrolyt koncentrirt ist. Bei der Elektrolyse von Kupferchlorid zwischen zwei Platinelektroden scheidet sich allgemein am positiven Pol ein Aequivalent Chlor, am negativen ein Aequivalent Kupfer ab. Der Elektrolyt, das Kupferchlorid in Lösung, wirkt nun sekundär auf metallisches Kupfer, mit demselben Kupferchlorür bildend. Bei sehr geringer Stromdichte und koncentrirter Lösung überwiegt dieser sekundäre Process und man erhält nur Kupferchlorür. Dieselbe Erscheinung tritt auch in saurer — nicht in vollkommen neutraler — Kupfersulphatlösung auf, indem der Kupferniederschlag auch bei normalen Verhältnissen etwas geringer ausfällt, als einem Aequivalent entsprechen würde.

Wichtiger für den Elektrotechniker ist die Thatsache, dass derselbe elektrische Strom entsprechend seiner grösseren oder geringeren Dichte, wobei seine Energie auf eine kleinere oder grössere Fläche verteilt wird, denselben Elektrolyten in verschiedener Weise zersetzt. Die Koncentration der Lösung spielt hierbei eine wichtige Rolle. Wird z. B. Kupfervitriol zwischen Kupferelektroden elektrolisirt, so scheidet sich bei mittlerer Koncentration und einer Stromdichte von 20 bis 30 Ampère pro qm an der Kathode nur Kupfer aus; aber bei sehr grosser Stromdichte oder sehr verdünnter Lösung auch Wasserstoff; sinkt die Stromdichte dagegen unter 20 Amp., so beginnt sich mit dem Kupfer Kupferoxydul und später sogar Kupferoxyd auszuscheiden.

Magnus (P. A. **102**, 23) hat die Grenze der Stromdichte untersucht, wo an der Kathode neben Kupfer Wasserstoff aufzutreten beginnt. Er fand den Grenzwerth von der Elektrodenentfernung unabhängig und mit der Verdünnung der Lösung oder Ansäurung derselben mit Schwefelsäure abnehmend. Diese Abhängigkeit von Zersetzungsprodukt und Stromdichte wiederholt sich bei jedem Eletrolyten, welcher mehrere Zersetzungsprodukte aufweist. Diese Erfahrung machte Bunsen (P. A. **91**, 619) bei der Elektrolyse von Chromchlorid. Er sagt darüber: „Leitet man einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reducirenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält.“ Und weiter: „Man erreicht (bei Zusatz von Chromchlorid zur Lösung caeteris paribus) bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.“

Man ersieht aus diesen Wechselbeziehungen zwischen Stromstärke, Koncentration und Säuregehalt des Elektrolyten, dass der Elektrotechniker bei seiner Aufgabe, die Metalle rein darzustellen, diese Verhältnisse vollständig beherrschen muss, um so mehr als bei Anwesenheit mehrerer Metalle in Lösung die Komplikation noch grösser wird. Es können in diesem Falle je nach der Spannung und der Stromstärke mehrere zugleich ausgeschieden werden und dabei auf verschiedenen Zersetzungsstufen auftreten. Im Allgemeinen scheidet sich bei geeigneter Strom-

dichte von zwei Metallen immer zuerst dasjenige ab, welches am weitesten auf der negativen Seite der Spannungsreihe steht: Silber vor Kupfer, Kupfer vor Blei, Blei vor Zink.

Diese Auswahl der Metalle durch den elektrischen Strom wird verschieden gedeutet. Magnus nimmt an, dass der Strom bei der in Frage kommenden Dichtigkeit nur den einen der beiden Elektrolyten durchfliesse und in Folge dessen auch nur diesen einen zersetze. Dem steht eine andere Auffassung entgegen, wonach der Strom beide Elektrolyte gemäss ihrer Leitungsfähigkeit durchströmt und beide zersetzt, die Zersetzung des einen aber durch sekundäre Processe wieder aufgehoben wird. Sind die beiden Elektrolyte etwa Kupfer- und Eisenvitriol, so würde das primär an der Kathode ausgeschiedene Eisen Kupfer fällen und dadurch wieder in Lösung gehen. Erst bei grosser Stromdichte und bedeutendem Eisengehalt der Lösung würde dauernd Eisen ausgeschieden. Wie dem aber auch sei, die von Magnus untersuchte Abscheidung des Wasserstoffs bei der Elektrolyse von Kupfervitriol scheint genügend aufgeklärt. Die elektrolytische Zersetzung des letzteren (in wässeriger Lösung) verläuft so, dass als Kation ein Aequivalent Kupfer, als Anion ein Aequivalent Schwefelsäure auftritt, welch' letztere an einer Anode von Kupfer ihr Aequivalent an Kupfer aufnimmt. Bei starken Strömen hält diese Auflösung an der Anode mit der Kupferabscheidung an der Kathode nicht Schritt, weil die Umgebung letzterer farblos und kupferleer wird. Die Dichte des Stromes genügt nicht mehr, das Kupfersalz in Metall und Säure zu zerlegen, zumal er in der durch die Verdünnung schlecht leitenden (höchstens schwach sauren) Wasserschicht bedeutenden Widerstand und damit Schwächung erfährt. Es werden demgemäss niedere Stufen Oxydul und Oxyd nebst Wasserstoff abgeschieden oder auch letzterer allein. Ist die Lösung sauer, so tritt zwar kein Widerstand auf, aber es scheidet sich um so leichter an der Kathode Wasserstoff ab und dieser reducirt in statu nascendi Kupfer, welches sich schwammförmig neben dem auf der Kathode durch Elektrolyse gefällten absetzt. Beide Fälle haben für die Praxis grosse Bedeutung.

Die Methoden der elektrolytischen Metallgewinnung.

Die Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege kann entweder durch Niederschlagen aus einem im Schmelzflusse befindlichen Elektrolyten oder aus wässerigen Lösungen erfolgen. Bezüglich der Elektrolyse von Schmelzflüssen, welche nur für die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden — besonders für das der Thonerde — Bedeutung gewonnen hat, sei auf die Abhandlung über diese Metalle hingewiesen (vrgl. Aluminium). Die dabei benutzten Anoden bestehen ausschliesslich aus Kohle, die Kathoden aus Metall, welches zur Aufnahme des reducirten Aluminiums sich in geschmolzenem Zustande befindet.

Bei dem Niederschlagen aus wässerigen Lösungen ist zu unterscheiden, ob die Metalle durch einen vorhergehenden Auslaugungsprocess in Lösung gebracht sind, oder ob Erze bezw. Hüttenzwischenprodukte als Anoden in die Bäder eingehängt werden, wobei der elektrische Strom die Lösung besorgt. In beiden Fällen verwendet man Metallbleche als Kathoden und in ersterem meist unlösliche Anoden (Kohle oder Metall), doch auch solche aus oxydirbarem Metall, welches durch seine Lösung elektromotorische Kraft in den Process bringt.

Die Elektrolyse von Rohmetallen wird speciell als „Elektrolytische Reinigung" bezeichnet und hat besonders beim Kupfer (Schwarzkupfer, Rohkupfer, Garkupfer) vielfache Anwendung gefunden. Sie gelingt auch leicht bei den Edelmetallen; bei Zink, Blei, Nickel dagegen hat sie bis jetzt keine praktischen Erfolge aufzuweisen, und bei Zinn, Cadmium und anderen Metallen ist sie aus dem Versuchsstadium kaum herausgekommen. Die Elektrolyse von Erzen und Hüttenzwischenprodukten, im besonderen von Kupfer- und Kupfer-Bleisteinen, ist nach vielfachen Versuchen im Grossen wieder aufgegeben worden; auch die elektrolytische Fällung von Metallen aus Lösungen — hauptsächlich versucht für Kupfer, Zink, Antimon, Nickel — hat bis jezt wenig dauernde Erfolge gehabt; doch liegen in dieser Richtung für die beiden ersten Metalle neue verheissungsvolle Versuche vor.

Fast sämmtliche in diesem Buche behandelten Schwermetalle lassen sich leicht aus sauren oder neutralen Lösungen durch den elektrischen Strom niederschlagen; nur wenige wie Mangan, Wolfram, Chrom bieten grössere Schwierigkeiten. Für die meisten Metalle lassen sich verschiedene Lösungen angeben, aus

denen sie durch Ströme von geeigneter Stärke in guter Form (dicht oder krystallinisch, nicht schwammig oder verästelt) abgeschieden werden. Dies gilt besonders für die Edelmetalle (Au, Ag, Hg, Pt etc.), Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink. Die Frage, ob ein Metall im grossen Stile elektrolytisch gewonnen werden kann, ist also nicht hiernach, sondern lediglich nach den im Vergleich mit andersartiger metallurgischer Gewinnung auflaufenden Kosten zu beurteilen. Letztere sind häufig für die glatt verlaufende Metallabscheidung gering, wachsen aber durch unliebsame und schwer zu behandelnde Nebenerscheinungen und Nebenprodukte über das zulässige Mass. (Elektrolytische Zinngewinnung unter Zinn.)

Von Wichtigkeit ist bei Beurtheilung dieser Frage die Kenntniss der für die chemischen Processe in den Bädern aufzuwendende Arbeit, wovon ein Theil auf die Abscheidung der Metalle durch den elektrischen Strom, d. h. auf die Zersetzung ihrer Salze entfällt. Für diese Arbeit ist das Mass die nach den Methoden der Thermochemie ermittelte Wärmemenge (Wärmetönung), welche bei Bildung der betreffenden Verbindung frei wird. Es folgen hier die Wärmetönungen nach Thomsen, auf diejenigen Mengen der verschiedenen Metalle bezogen, welche Aequivalente von zwei Atomen Chlor oder einem Atom Sauerstoff (bezw. Schwefel) sind. Die Aequivalentgewichte sind hierbei in Gramm, die Wärme in Gramm-Calorien angegeben:

Wärmetönungen

der Oxyde und Hyrdrooxyde gebildet aus R, O und R, O, H_2O.

	Gramm-Cal.		Gramm-Cal.
Na_2O, Aq. in Lösung	155 260		
MgO, H_2O	148 960		
Na_2O, H_2O	135 380	Na_2O	99 760
$^1/_3 Al_2O_3, 3 H_2O$	129 640		
MnO, H_2O	94 770		
ZnO, H_2O	82 680		
FeO, H_2O	68 280		
SnO, H_2O	68 090		
$^1/_2 SnO_2, H_2O$	66 750		
CdO, H_2O	65 680		
$^2/_3 Fe_4O_3, 3 H_2O$	63 720		
CoO, H_2O	63 400		
NiO, H_2O	60 840		
$^1/_3 Sb_2O_3, 3 H_2O$	55 810		
PbO, H_2O	?	PbO	50 300
$^1/_3 As_2O_3, 3 H_2O$	49 010	$^1/_3 As_2O_3$	51 530
$^1/_3 Bi_2O_3, 3 H_2O$	45 910		
$^1/_5 As_2O_5, 3 H_2O$	45 236	$^1/_5 As_2O_5$	43 880
Hg_2O, H_2O	?	Hg_2O	42 200
CuO_2, H_2O	?	Cu_2O	40 810
CuO, H_2O	37 520	CuO	37 160
HgO, H_2O	?	HgO	30 670
Ag_2O, H_2O	?	Ag_2O	5 900
$^1/_3 A_2O_3, 3 H_2O$	?	$^1/_3 Au_2O_3$	4 400

der Sulfide und Sulfhydrate, gebildet aus R, S und R, S, Aq.

	Gramm-Cal.
Na_2S, Aq in Lösung	104 000
$MnS, x H_2O$	46 400
$ZnS, x H_2O$	41 580
$CdS, x H_2O$	34 360
$FeS, x H_2O$	23 780
$CoS, x H_2O$	21 740
PbS	20 430
Cu_2S	20 270
$NiS, x H_2O$	19 400
HgS	16 890
Ag_2S	5 340

Wärmetönungen der Chloride.

	Der festen Salze. Gramm-Cal.	Der Salze in wässriger Lösung. Gramm-Cal.
2 NaCl	195 380	193 020
$MgCl_2$	151 010	186 930
$MnCl_2$	111 990	128 000
$^1/_3 Al_2Cl_6$	107 320	158 550
$ZnCl_2$	97 210	112 840
$CdCl_2$	93 240	96 250
$PbCl_2$	82 770	75 970
$HgCl_2$	82 550	—
$FeCl_2$	82 050	99 950
$SnCl_2$	80 790	81 140
$CoCl_2$	76 480	94 820
$NiCl_2$	74 530	93 700

Wärmetönungen der Chloride.

	Der festen Salze. Gramm-Cal.	Der Salze in wässriger Lösung. Gramm-Cal.
2 CuCl	65750	—
$^1/_2$ $SnCl_4$	63630	78590
$^1/_3$ Fe_2Cl_6	62030	85150
$HgCl_2$	63160	59860
$^2/_3$ $SbCl_3$	60930	—
$^2/_3$ $BiCl_3$	60420	—
2 AgCl	58760	—
$CuCl_2$	51630	62710
$^2/_3$ $AsCl_3$	46930	88970
$^1/_2$ $PtCl_4$, KCl	44750	37870
$^2/_5$ $SbCl_5$	41950	—
$^2/_3$ $AuCl_3$	15210	18180
2 AuCl	11620	—

Wärmetönungen der Sulfate und Nitrate, gebildet aus R_2^I, O, SO_3 (R^{II}, O, SO_3) und R_2^I, O, NO_2 (R^{II}, O, N_2O_5) in wässriger Lösung.

	Gramm-Cal.		Gramm-Cal.
Na_2SO_4	186640	$Na_2N_2O_6$	182620
$MgSO_4$	180180	MgN_2O_6	176480
$MnSO_4$	121250	MnN_2O_6	117720
$ZnSO_4$	106090	ZnN_2O_6	102510
$FeSO_4$	93200	FeN_2O_6	?
$CdSO_4$	89880	CdN_2O_6	86300
$CoSO_4$	88070	CoN_2O_6	84540
$NiSO_4$	86950	NiN_2O_6	83420
$^1/_3$ Fe_2 3 (SO_4)	74970	Fe_2 6 (NO_3)	?
$PbSO_4$	73800	PbN_2O_6	68070
$CuSO_4$	55960	CuN_2O_6	52410
Hg_2SO_4	?	HgN_2O_6	47990
$HgSO_4$	?	HgN_2O_6	37070
Ag_2SO_4	20390	$Ag_2N_2O_6$	16780

Die Bildungswärme für Bleiacetat in wässriger Lösung beträgt 65760, dessgleichen die des Doppelsalzes von Cyansilber-Cyankalium (2 AgCN. 2 KCN) 15780 Gramm-Calorien.

1. Elektrolyse von Metallsalzlösungen. Die erste Anregung, Metalle durch Elektrolyse zu gewinnen, gab 1838 Becquerel, der seine hierauf gerichteten Bemühungen bis 1869 fortsetzte und der französischen Akademie mehrfach Mittheilungen darüber machte (C. r. t. 2, 230; t. 38, 1095; t. 68, 482). Er sowohl wie Holf und Pioche in Kalifornien (D. **192**, 477) benutzten als Elektricitätsquellen galvanische Ketten, deren Anoden aus oxydirbaren Metallen (Zink-, Blei-, Eisenplatten) bestanden. Es wurden so Kupfer, Silber, Gold gewonnen. Kessler (D. **149**, 371) in Strassburg und Patera (D. **184**, 134) in Schmöllnitz suchten in gleicher Weise die natürlichen Cementwässer zu entkupfern, um dem grossen Verbrauch an Fälleisen zu entgehen, welches wegen des Gehaltes derselben an freier Säure und an Eisenoxydsalzen bis zu 4 Theilen Eisen gegen 1 Theil Kupfer stieg. Aehnlich verfuhr Keith in New-York (B.H.Z. **1878**, 70) zur Verarbeitung von Mutterlaugen von der Kupfernickelfabrikation.

Abgesehen davon, dass eine Entkupferung von Cementwässern oder Abfalllaugen auf diese Weise gelegentlich zweckmässiger sein kann als die direkte Ausfällung durch Eisen, ist die Verwendung von galvanischen Ketten für diese Zwecke viel zu kostspielig, denn bei dem grossen inneren Widerstande derselben im Vergleich zu ihrer elektromotorischen Kraft kann nach dem Ohm'schen Gesetz die Stromstärke nur gering sein. Selbst für galvanoplastische Betriebe kommen dynamoelektrische Ströme billiger zu stehen. Als Anhalt mag folgendes dienen: Der recht konstante Strom eines Daniell'schen Elements (Zink, Schwefelsäure, Kupfer, Kupfersulfat) hat die Stärke von etwa 4 Ampère, und da bei der Intensität eines Amp. 1,1817 gr Kupfer in der Stunde niedergeschlagen werden, so berechnet sich, dass theoretisch gegen 1000 Elemente nöthig wären, um in 24 Stunden 100 kg Kupfer

zu gewinnen. Bei einigen von Becquerel und seinen Nachfolgern angewandten galvanischen Kombinationen (Fe, $FeSO_4$, Cu, $CuSO_4$; [Fe, Pb], NaCl [Fe, Cu, C], $CuSO_4$) ist die elektromotorische Kraft (verhältnissmässig) übrigens weit geringer als beim Daniell'schen Element; auch wird nicht wie bei diesem die ganze durch den chemischen Process entwickelte Energie in Elektricität umgesetzt.

Aus diesem Grunde sind die bis zu den siebenziger Jahren hervorgetretenen Versuche, den elektrischen Strom für die hüttenmännische Technik nutzbar zu machen, vereinzelt geblieben und bald wieder vom Schauplatze verschwunden, während die Galvanoplastik, für welche damals die zu Gebote stehenden Hülfsmittel ausreichten, zu hoher Blüthe gelangte. Erst mit der Verbesserung der dynamoelektrischen Maschinen (vrgl. Seite 35 bis 37), nachdem es gelungen, mechanische Arbeit von Dampf- und Wasserkräften in rationeller Weise in Elektricität umzusetzen, datirt ein Aufschwung.

Dem Niederschlagen der Metalle aus Lösungen ist derselbe allerdings bis heute wenig zu Gute gekommen. Cobley (E. P. No. 4755. 22. 11. 1878) versuchte aus schwefelsauren Laugen sulfatisirend gerösteter Kupfererze das Kupfer durch den Strom einer dynamoelektrischen Maschine zu fällen. Sein Hauptbestreben ging dahin, die Laugen möglichst zu koncentriren und von Unreinigkeiten, welche das Kupfer verschlechtern, namentlich aber auch von Eisensalzen zu befreien. Cobley fasst Mittel in's Auge, um die Lösung während der Elektrolyse an Kupfersulfat in der nämlichen Koncentration zu erhalten und sucht der Polarisation durch Einleiten von schwefliger Säure, welche sich durch den an der Anode ausgeschiedenen Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydiren soll, zu begegnen. (Vgl. D.R.P. Nr. 6048 1. 11. 1877 von André in Ehrenbreitstein und D.R.P. Nr. 32866 13. 3. 1885 von Erdmann und Hartmann in Swansea.)

Diese Punkte: Reinigung der Laugen, gleichmässige Koncentration derselben und Beseitigung der Polarisation fassen die Schwierigkeiten zusammen, welche das Problem umgeben und gegenwärtig ihrer Lösung näher geführt werden; deren Cobley aber bei Anwendung ungeeigneter Mittel nicht Herr werden konnte.

Die Menge des abgeschiedenen Metalles (nach Aequivalenten) ist der Stromstärke proportional; die Spannung am Bade giebt also den Ausschlag, wie viel Watt aufgewendet werden müssen, um die Gewichtseinheit des Metalles zu gewinnen. Nun ist die Spannung an und für sich bei unlöslichen Anoden beträchtlich und steigt wesentlich durch das in diesem Falle unvermeidliche Auftreten von freiem Sauerstoff an denselben und durch Abnahme der Koncentration des Elektrolyten. Es geht aber wegen des Kostenpunktes nicht an, den Arbeitsaufwand durch Verwendung von löslichen Anoden (also Materialaufwand) zu verringern. Bei eisernen Anoden z. B. gingen auf 1 Aequivalent abgeschiedenes Kupfer 1 Aequivalent Eisen in Lösung, also fast so viel als für sich alleine genügen würde, das Kupfer aus der Lösung zu fällen; auch würden ausserdem die Lösungsprodukte alsbald die Lauge sättigen.

Zur Beleuchtung der Spannungsverhältnisse an den Bädern unter verschiedenen Umständen mögen eigene Beobachtungen des Verfassers dienen: Bei Versuchen, welche feststellen sollten, ob es sich lohne, aus dem auf nassem Wege gewonnenen Nickelhydroxyd (vrgl. Nickel) das Metall elektrolytisch zu gewinnen, wurde eine gesättigte ammoniakalische Nickelsulfatlösung mit Kohlenanoden der Wirkung des Stromes unterworfen und zeigte bei einer Stromdichte von 30 Amp. 2.4 Volt Spannung am Bade. Dieselbe Spannung wurde bei Eisenanoden beobachtet, welche in der ammoniakalischen Lauge unlöslich sind. — Bei einer Zinnchlorürlösung mit 72 gr Zinn im Liter belief sich die Spannung am Bade unter Anwendung von löslichen Zinnanoden auf 0,058 Volt (14,8 Amp.), wenn 2,5 Vol.-Proc. konc. Salzsäure im Liter enthalten waren, mit 7,5 Vol.-Proc. Salzsäure sogar nur bis 0,031 Volt; dagegen zeigte eine neutrale Eisenchlorürlösung mit 34.5 gr Eisen (aequiv. 72 gr Sn) im Liter mit denselben Anoden 0,59 Volt (13 Amp.).

Der Arbeitsaufwand für eine bestimmte Art der elektrolytischen Metallgewinnung ist lediglich empirisch zu ermitteln. Die zur Abscheidung des Metalls aufzuwendende Arbeit ist nur ein Theil davon, ein anderer entfällt auf die Ueberwindung der Widerstände, besonders der Polarisation, und dieser ist ziemlich bedeutend, wie sich bei einer vergleichenden Berechnung ergeben wird: Die Abscheidung des Nickels (Aequiv. 58,6) aus der Lösung seines Sulfats beansprucht nach Thomsen 86950 gr Cal., mithin für ein Gramm 1484 gr Cal. und für ein Kilogramm 1484 Wärmeeinheiten (kg Cal.), welche $1484 \cdot 426 \doteq 632090$ kgm entsprechen. Zur Abscheidung von einem Kilogramm Nickel in der Stunde sind also erforderlich:

$$\frac{632090 \text{ kgm}}{75 \text{ kgm } 60 \text{ Min. } 60 \text{ Sec.}} = 2{,}34 \text{ HP.}$$

Wenn nun 12 Proc. Kraftverlust beim Umsetzen der mechanischen Arbeit in Elektricität, 25 Proc. Stromverlust durch Umsetzung in Wärme, Nebenschlüsse u. s. w. gerechnet werden und 2 kg Kohle für die Pferdekraft und Stunde erforderlich sind, so ergiebt sich ein Aufwand von

$$\frac{2{,}34}{0{,}88 \cdot 0{,}75} = 3{,}55 \text{ HP} \times 2 = 7{,}1 \text{ kg Kohlen}$$

für 1 kg Nickel.

Für Zinn (Aequiv. 117,35), dessen Zersetzungswärme in der Chlorürlösung 81140 gr Cal. beträgt, findet sich in gleicher Weise:

$$\frac{81140 \cdot 426}{117{,}35 \cdot 75 \cdot 60 \cdot 60} = 1{,}09 \text{ HP}$$

$$\text{und } \frac{1{,}09}{0{,}88 \cdot 0{,}75} = 1{,}65 \text{ HP} \times 2 = 3.3 \text{ kg Kohlen}$$

für 1 kg Zinn in der Stunde.

Nach den vorher mitgetheilten Spannungen am Nickelsulfat- und Zinnchlorürbade stellt sich der Kraftbedarf ganz anders. Ein Strom von 1 Amp. scheidet in der Stunde 1,093 g Nickel oder 2,195 g Zinn ab. Es ist also die Wirkung von 914,9 Amp. bei Nickel und von 455,6 Amp. bei Zinn erforderlich, um in der Stunde ein Kilogramm Metall zu liefern, das macht bei einer Spannung am Nickelbade von 2,4 Volt:

$$2{,}4 \cdot 914{,}9 = 2195.8 \text{ Watt oder } \frac{2195{,}8}{75 \cdot 9{,}81} = \frac{2195{,}8}{735} = 2{,}99 \text{ HP.}$$

Wird berücksichtigt, dass eine Pferdestärke nicht 735 Volt-Coulomb, sondern nur 650 (12 Proc. weniger) liefert und werden ferner 25 Proc. Stromverlust wie oben in Rechnung gestellt, so ergiebt sich bei einem Kohlenverbrauch von 2 kg auf die Pferdestärke und Stunde für Nickel:

$$\frac{2{,}99}{0{,}88 \cdot 0{,}75} = 4{,}48 \text{ HP} \times 2 = 9 \text{ kg Kohlen.}$$

Der wirkliche Kraftverbrauch für Nickel stellt sich hiernach 27 Proc. höher wie der aus der Wärmetönung allein berechnete.

Bei der Anwendung von löslichen Anoden, ein Fall der sich bei der elektrolytischen Reinigung und der Elektrolyse von Erzen und Steinen darbietet, führt der Strom an der Anode äquivalent dieselbe Menge Metall in Lösung, die er an der Kathode abscheidet. Handelt es sich in beiden Fällen um dasselbe Metall, so wird dieselbe Energiemenge, welche an der Kathode die Zersetzung des Salzes bewirkt, an der Anode bei der Bildung desselben frei und kommt dem Processe (zum weitaus grössten Theile) als elektromotorische Kraft zu gute. Es ist also im Wesentlichen nur zur Ueberwindung der Widerstände und der Polarisation Arbeit zu leisten; es kann sich sogar ereignen, dass selbst zur Deckung eines Theiles dieser Arbeit Energie frei wird, wenn an der Anode noch ein anderes Metall in Lösung geht, welches nicht wieder zersetzt wird. Es ist dies zum Beispiel der Fall bei der oben erwähnten Elektrolyse von saurer Zinnchlorürlösung unter Anwendung von Zinnanoden, deren Eisengehalt allmählich das Bad sättigt. Die Spannung am Bade betrug 0,058 Volt, wobei, in derselben Weise wie vorher berechnet, der Arbeits- und Kohlenaufwand zur Gewinnung von ein Kilogramm Zinn in der Stunde nur

$$\frac{0{,}058 \cdot 455{,}6}{735 \cdot 0{,}88 \cdot 0{,}75} = 0{,}054 \text{ HP} \times 2 = 0{,}11 \text{ kg Kohlen}$$

beträgt, d. i. der dreissigste Theil des aus der Wärmetönung berechneten Verbrauchs.

a. Elektrolytische Zinkgewinnung aus Lösungen. Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass die Metallgewinnung aus Lösungen sich wegen des bedeutenden Arbeitsaufwandes in Folge der Polarisation, (wozu noch die Reinigung der Laugen und die Erhaltung ihrer gleichmässigen Koncentration kommt) nur in ganz bestimmten Fällen lohnend gestalten kann. Ein solcher Fall scheint beim Zink vorzuliegen in Anbetracht, dass dasselbe nur durch Destillation unter Aufwand einer bedeutenden Menge von Destillations- und Reduktionskohle (in Oberschlesien mehr als das zehnfache des ausgebrachten Metalles), ferner nur mit grossem, sich auf 20 bis 30 Proc. belaufenden Verlust gewonnen wird. Alle früheren zum Theil im fabrikmässigen Betriebe unternommenen Versuche sind indessen, wie beim Kupfer, als gescheitert zu betrachten;

erst in neuerer Zeit scheint es als ob für beide Metalle ein aussichtsreicherer Weg eingeschlagen würde.

Bei den älteren Methoden gehen die Erfinder darauf aus, das Zink aus der Sulfatlösung elektrolytisch abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wird die Zinkblende bei mässigem Feuer geröstet, so dass das Sulfid in das Sulfat (und in Oxyd) übergeht, und die Auslaugung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Sättigung der Lauge fortgesetzt. Bei der Elektrolyse sollten nach Létrange in Paris (D.R.P. 21775 8. 7. 1881) unlösliche Anoden von Kohle oder Blei dienen. Herrmann in Berlin (D.R.P. 24682 24. 4. 1883 mit mehreren Zusatzpatenten) wendet die Doppelsalze des Zinksulfats mit Sulfaten der Alkalien oder alkalischen Erden in schwach saurer Lösung an und Kiliani in München (D.R.P. 29900 11. 3. 1884) bedient sich einer Zinklösung in Ammoniumcarbonat und Ammoniak- bezw. in Aetznatronlauge unter Anwendung von Eisenanoden. Die letztere Methode umgeht jedenfalls die Schwierigkeit, welche dadurch verursacht wird, dass die Laugen neutral gehalten werden müssen, da das Zink aus stärker sauren Lösungen nicht abgeschieden werden kann (vrgl. das Verfahren von Nahnsen D. R. P. 71155. 13. 11. 91.) Nur bei koncentrirten Lösungen und grossen mit der Koncentration abnehmenden Stromdichten erhält man nach Kiliani (B. H. Z. 1883, 251) kompakte Zinkniederschläge ohne gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff. Als entsprechende Stromdichten (Amp. auf die Flächeneinheit der Elektroden) giebt Kiliani bei einer Zinkvitriollösung von 1,38 sp. Gew. 3,7 bis 38,8 Milligramm Zinkniederschlag in der Minute auf den Quadratcentimeter Kathodenoberfläche an. Bei geringeren Stromdichten tritt neben einer schwammförmigen Abscheidung des Zinks Wasserstoffentwicklung auf. Beim Kupfersulfat liegen die Verhältnisse anders, indem bei mässigen Stromdichten nur das Kupfersalz zersetzt wird, bei grösseren sich auch Wasserstoff abscheidet. Eine geringere Spannung als 2,5 Volt bei Anwendung von Kohleanoden genügt nach Kiliani nicht, um das Zinksulfat (Bildungswärme 106090 Gr.-Cal.) ohne gleichzeitige Abscheidung von Zinkoxyd zu zersetzen. Wie dem auch sei, jedenfalls bestätigen die mitgetheilten Erfahrungen über den Kraftbedarf zur Abscheidung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung bei grossen Stromdichten, dass eine so hohe Spannung zur Ueberwindung der Polarisation durch den an der Anode auftretenden Sauerstoff erforderlich ist. Die Versuche von Luckow, dieser Polarisation durch Einleiten von schwefliger Säure entgegenzuarbeiten, sind ebenso wie die von Cobley und anderen, bei der Elektrolyse des Kupfers gemachten, erfolglos geblieben. In Wirklichkeit waren bei dem Verfahren von Létrange zur Abscheidung von 1 kg Zink in der Stunde 8,5 Pferdestärken oder 17 kg Kohlen und bei dem am Bleiberge zwei Jahre in Ausübung befindlichen von Lambotte-Doucet, bei welchem neutrale Zinkchlorürlösungen verwandt wurden, sogar 9 Pfdst. oder 18 kg Kohlen erforderlich. Diesem schwächsten Punkte der elektrischen Metallgewinnung aus Lösungen suchen die neueren Verfahren auf einem anderen Wege beizukommen.

Die Möglichkeit, der Polarisation durch Sauerstoff bei der Abscheidung des Zinks aus seinen Lösungen zu begegnen, ist nach der Mittheilung von Dr. Kosmann (Sitzungsber. d. Ver. z. Befördg. d. Gewfl. 1892, 145) dadurch gegeben, dass man die Lösung eines oxydirbaren Zinksalzes nämlich des Zinksulfits ($ZnSO_3$) anwendet, welches das Auftreten von Gas an der Anode verhindert, indem es durch den daselbst ausgeschiedenen Sauerstoff in Zinksulfat ($ZnSO_4$) übergeführt wird. Dieses Verfahren bietet den weiteren grossen Vortheil dar, dass die beim Abrösten einer Post entwickelte schweflige Säure auf eine andere bereits abgeröstete einwirkend, das freie Zinkoxyd in schwefligsaures Zinkoxyd überführt, welches durch Wasser ausgelaugt wird. Es ist hiermit die Möglichkeit einer Trennung des Zinks von den Oxyden des Bleis, Kupfers etc. gegeben, so dass die neue Methode von grosser Bedeutung für die bisher von Schwierigkeiten umgebene Verarbeitung komplexer (Blende, Bleiglanz, Fahlerze, Kupferkiese enthaltender) Erze werden kann (vrgl. Blei und Zink). Zur Beschaffung des für die elektrolytische Gewinnung erforderlichen Kraftbedarfs soll das Quantum der gegenwärtig in Oberschlesien aufgewandten Destillationskohle (mit Ersparung der Reduktionskohle) genügen. Es würden somit zur Abscheidung von 1 kg Zink weniger als 10 kg Kohle erforderlich sein, dabei aber 15 Proc. Zink mehr aus den Erzen ausgebracht werden als bisher, d. h. bei der gegenwärtigen, 84000 ts. betragenden Produktion von Oberschlesien an 12000 ts.

Wenn die obigen Angaben sich im Grossbetriebe bewähren sollten und die Ueberführung des Zinkoxyds in Sulfit ohne Anstand von statten geht, kann diese Methode eine bedeutende Zukunft haben; falls aber zur völligen Extrahirung des

Zinks eine Nachlaugung mit Schwefelsäure erforderlich sein sollte, so würde eine komplizirtere Laugenreinigung nöthig werden.

b. Elektrolytische Kupfergewinnung aus Lösungen. Um die Lösung dieses Problems bemühen sich gegenwärtig zwei Verfahren: das eine von Siemens und Halske, das andere von Dr. Höpfner. Diese Methoden streben ebenfalls die Unschädlichmachung der an der Anode von ausgeschiedenem Sauerstoff herrührenden Polarisation durch Anwesenheit oxydirbarer Salze im Elektrolyten an, gehen aber über die vorerwähnte Methode der Zinkgewinnung hinaus, indem sie die Oxydationsprodukte: bei Siemens und Halske schwefelsaures Eisenoxyd, bei Dr. Höpfner Kupferchlorid, zur Auslaugung gerösteter wie ungerösteter Erze benutzen. Bei der Zersetzung des Erzes findet eine Reduktion dieser Salze zu Eisenoxydulsulfat bezw. Kupferchlorür statt, welche sich bei der Elektrolysirung der Lauge an der Anode wieder oxydiren, so dass Kreisprocesse geschaffen werden.

Die, schwefelsaures Eisenoxydsulfat führende, Lauge wirkt theils durch ihren Säuregehalt lösend auf die oxydischen Bestandtheile des Erzes, theils durch das Eisensalz zersetzend, wie folgende Formeln andeuten:

$$Cu_2 S + 2 (Fe_2 3 SO_4) = 2 Cu SO_4 + 4 Fe SO_4 + S$$
$$Cu O + Fe_2 3 SO_4 = Cu SO_4 + 2 Fe SO_4 + O$$
$$Cu + Fe_2 3 SO_4 = Cu SO_4 + 2 Fe SO_4$$

In gleicher Weise zersetzt das Eisenoxydsulfat auch die Sulfurete des Eisens, weniger dagegen die anderer Metalle; das Silber bleibt unter allen Umständen im ausgelaugten Erze zurück.

Die Auslaugung des gepulverten Erzes wird in langen hölzernen, mit Blei ausgekleideten Rinnen vorgenommen, in welchen zwei gegen einander arbeitende Flügelwalzen Erz und Lauge beständig mischen. Durch Erwärmen der letzteren mittels eines in der Rinne liegenden bleiernen Dampfrohres wird der Laugungsprocess nach Bedarf beschleunigt. Die theilweise entkupferte, oxydirte Laugeflüssigkeit, wie sie von den Anoden abgezogen wird, fliesst kontinuirlich mit Erzpulver gemischt an einem Ende der Rinne zu und verlässt sie am anderen Ende desoxydirt und mit Kupfer beladen. Die Trennung des erschöpften Erzpulvers von der Lauge geschieht in Vacuum-Filtrirapparaten, sogenannten Nutschen. Dieselben bestehen aus einem offenen, hölzernen Ober- und einem geschlossenen Unterkasten, beide mit Bleiblech ausgeschlagen und getrennt durch einen Rost, welcher auf einem durchlochten Blech ein Filtertuch trägt. Durch dieses saugt eine Luftpumpe die Lauge in den unteren Kasten, von wo sie abfliesst, während das auf dem Filter zurückbleibende Erz durch Kippen des drehbar gelagerten Kastens entfernt wird.

Die abgenutschte Lauge wird kontinuirlich dem Kathodenraum der Zersetzungszellen (Fig. 1) zugeführt. Diese bestehen aus flachen, innen mit asphaltirtem

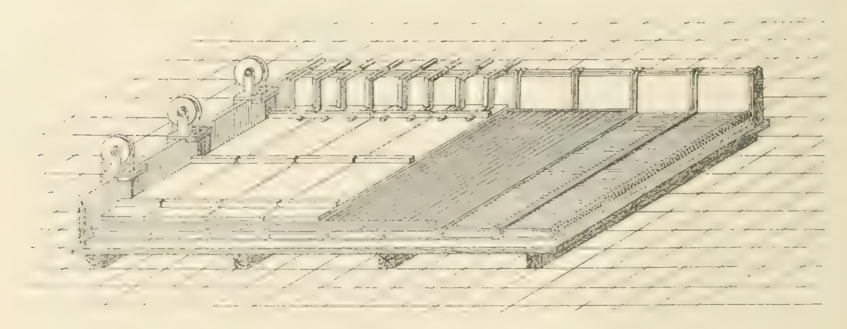


Fig. 1. Zersetzungszelle.

Juteleinen abgedichteten Holzkästen und werden durch ein horizontal gespanntes Filtertuch (kein Diaphragma) in zwei Abtheilungen geschieden. In der oberen hängen horizontal, als Kathoden, auf Holztafeln aufgezogene Kupferbleche, auf denen im Vorüberfliessen ein Theil des Kupfergehaltes der durch eine Bewegungsvorrichtung in guter Mischung erhaltenen Laugen niedergeschlagen wird. Diese sinkt in dem Masse durch das Filtertuch in den unteren Anodenraum, wie sie an der einen Seite

des geneigten Bodens desselben abgezogen wird, und ihr Gehalt an Eisenvitriol oxydirt sich hier zu schwefelsaurem Eisenoxyd. Die Anodensysteme (Fig. 2) bestehen aus

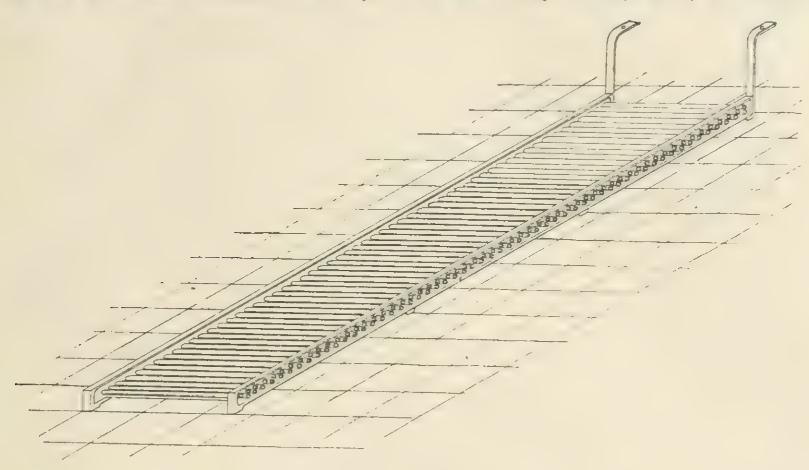


Fig. 2. Anodensystem.

Reihen von horizontalen, homogenen, runden Kohlenstäben, welche zu je 200 Stück durch gut isolirte Bleiumgüsse verbunden sind. Ein solches System hat eine Länge von 1,35 m und eine Breite von 0,405 m. Die Stromzuführung erfolgt durch die an einem Ende der Bleiumgüsse angegossenen Bleistreifen. Die Zersetzungszellen arbeiten mit einer Stromdichte von 120 Amp. a. d. qm. und 1 Volt Spannung am Bade. Bei der Berechnung des Kraftbedarfes zur Herstellung von 1 kg Kupfer in der Stunde auf die früher angegebene Weise findet sich, da 1 Amp. in der Stunde 1,1817 gr Kupfer (Aequ. 63,18) liefert:

$$\frac{1 \text{ Volt} \times 846{,}2 \text{ Amp.}}{650 \text{ Volt-Coulomb} \times 0{,}75} = 1{,}74 \text{ HP} \times 2 = 3{,}5 \text{ kgr Kohlen}$$

oder für 1000 kgr in 24 Stunden 72,5 HP und wenn kein Verlust an Elektricität stattfindet 54,6 HP.

Siemens und Halske berechnen die Gewinnungskosten für 1000 kg Kupfer in 24 Stunden unter Anwendung von Wasserkraft bei Verarbeitung 4 bis 4,5 Proc. Erze zu 227 Mark, bei Verarbeitung von 35 Proc. Kupferstein zu 183 Mark.

Auf den Siemens'schen Kupferwerken zu Kalakent und Kedaberg im Kaukasus werden nach dem vorstehenden Verfahren Kupfererze durch Elektrolyse verhüttet (B.H.-Z. **1891**, pag. 97).

Beim Verfahren von Höpfner verläuft der Kreisprocess in der Weise, dass eine koncentrirte Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium mit 120 gr Kupfer im Liter theils in den Kathodenraum, theils in den Anodenraum eingeführt wird. In ersteren wird sie theilweise entkupfert, in letzteren aber das Kupferchlorür zu Kupferchlorid oxydirt, um in dieser Form als Extraktionsmittel für rohe und (mit Säure versetzt) für geröstete Erze zu dienen. Hierbei werden unter Bildung von Kupferchlorid nicht nur die Sulfurete des Kupfers, sondern auch die des Silbers, Bleis, Eisens, Antimons, Arsens, Wismuths zersetzt:

$$Cu_2S + 2\ CuCl_2 = 4\ CuCl + S$$
$$PbS + 2\ CuCl_2 = PbCl_2 + 2\ CuCl + S$$
$$Bi_2S_3 + 6\ CuCl_2 = 2\ BiCl_3 + 6\ CuCl + S_3$$

Die Laugung wird in rotirenden Trommeln unter Erwärmen vorgenommen und die frische Lauge zuerst mit nahezu erschöpftem Erz, zuletzt mit frischem Erz in Berührung gebracht, bis alles Kupferchlorid in Kupferchlorür übergeführt ist. Nach dem Absetzen geht die Lauge durch eine Filterpresse, um die suspendirten Erztheilchen zurückzuhalten, und wird hierauf einer chemischen (nicht näher bekannt gegebenen) Reinigung unterzogen, wobei das extrahirte Silber, Blei, Antimon, Wismuth etc. gewonnen wird. Da der an den Kathoden vorbeifliessende Strom durch Ausfällung von Kupfer kupferärmer wird, der an den Anoden vorbeifliessende dagegen durch die Extraktion seinen Kupfergehalt verdoppelt, werden beide Laugen

gemischt, um das ursprüngliche Verhältniss zu erhalten. Von den aufgenommenen Eisenchloriden werden die Laugen zeitweise durch Kalk befreit. Bei dem Verfahren von Siemens und Halske wird dem Aermerwerden der Laugen an Kupfer infolge Aufnahme von Eisen durch die Laugung eines Theiles gerösteten oder oxydischen Kupfererzes begegnet.

Die Kathoden und Anoden sind bei Höpfner vertikal in neben einander liegenden Räumen angeordnet, welche durch ein Diaphragma von einander getrennt sind. Um eine Diffusion der Lauge aus dem Anodenraum in den Kathodenraum zu verhindern, wird der Laugenstrom in letzterem auf etwas höherem Niveau gehalten, so dass er einen Druck nach der Anodenseite hin ausübt.

In Betracht des Kraft- bezw. Kohlenverbrauchs stellt sich das Chlorür-Verfahren recht günstig, indem als Aequivalent von zwei Atomen Chlor zwei Moleküle Kupferchlorür ($CuCl$) durch den elektrischen Strom zersetzt werden. Ein Ampère liefert also die doppelte Menge Kupfer bei der Elektrolyse des Kupferchlorürs, wie bei der des Chlorids oder des Kupferoxydsulfats, nämlich 2.3634 gr in der Stunde. Nach Höpfners Angabe können mit einer Pferdestärke, die er statt der theoretischen 736 zu 690 V. C. annimmt, 48 kg Kupfer in 24 Stunden gewonnen werden. Es würde dies einer Spannung am Bade von ungefähr 0,8 Volt entsprechen. Nach der bekannten Rechnung ist zur Erzeugung von 1 kg Kupfer in der Stunde aufzuwenden:

$$\frac{1 \text{ Volt} \cdot 423{,}1 \text{ Amp.}}{650 \text{ Volt-Coulomb } 0{,}75} = 0{,}87 \text{ HP} \times 2 = 1.7 \text{ kg Kohlen}$$

oder für 1000 kg in 24 Stunden 36,3 HP und wenn kein Verlust an Elektricität stattfindet 27,2 HP.

Was nun die Oekonomie für die neuen Verfahren der elektrolytischen Zink- und Kupfergewinnung aus Lösungen betrifft, so beseitigen dieselben die Polarisation so weit wie möglich und drücken den Kraftverbrauch auf ein Minimum herunter; auch soll eine genügend gleichmässige Koncentration der Laugen erzielt werden, weil beim jedesmaligen Kreislaufe das ausgeschiedene Metall wieder ersetzt wird und dessen Menge nur so gross ist, dass durch Entarmung der Laugen kein Spannungszuwachs entsteht. Von besonderer Bedeutung ist es, dass bei Verarbeitung von kupferhaltigen Produkten die Elektrolyse selbst und bei der Zinkblende die Röstung direkt das Lösungsmittel für das Lauggut liefert. Die Schwierigkeiten der Laugenreinigung sind nicht zu umgehen; doch werden dabei in manchen Fällen nutzbare oder werthvolle Produkte gewonnen. Uebrigens bleiben dadurch die Laugen verhältnissmässig lange gebrauchsfähig, bis sie beseitigt oder aufgearbeitet werden müssen, worauf bei der elektrolytischen Reinigung zurückzukommen ist.

2. Die elektrolytische Reinigung. Die elektrische Raffination ist für die Edelmetalle, Kupfer, Blei, Zink, Zinn, Kadmium u. a. versucht worden, hat aber allein für erstere und Kupfer einen durchschlagenden Erfolg gehabt.

Es ist bereits erwähnt worden, dass der elektrische Strom aus Lösungsgemischen das elektronegativere Metall der Spannungsreihe vor dem elektropositiveren an der Kathode abscheidet; bei der Auflösung der Metalle an der Anode verfährt er in umgekehrter Reihenfolge. Nach dem dieser Auswahl zu Grunde liegenden Gesetze erfolgt die Lösung so, dass möglichst viel elektromotorische Kraft hervorgebracht, die Abscheidung dagegen in der Art, dass möglichst wenig davon verbraucht wird. Diese Energiemengen sind den Verbindungswärmen der betreffenden Metallsalze (vrgl. Seite 25 und 26) proportional. Bei der elektrolytischen Scheidung der Metalle aus festen Legierungen, um die es sich hier handelt, ist aber zu beachten, dass je nach der Natur der Komponenten der Legierung und ihres Mengenverhältnisses zu einander eine bestimmte Stromdichte diesen Beziehungen am besten entspricht. Bei wachsender Stromdichte erfolgt die Auflösung und Abscheidung von allen Metallen mehr oder weniger gleichzeitig. Je geringer die Stromdichte, eine desto grössere Menge des elektropositiveren von zwei sich in der Spannungsreihe nahe stehenden Metallen (z. B. Kupfer und Silber oder Zink und Kadmium) kann aus der Anode herausgelöst werden, bevor auch das elektronegativere Metall sich zu lösen beginnt. Wenn ein einziges Metall bei weitem überwiegt, wie es bei der Reingewinnung eines bestimmten Metalles aus seinem Rohmetall (z. B. Rohkupfer, Rohzinn etc.) immer der Fall ist, bleiben die nur in geringen Mengen vorhandenen elektronegativen Verunreinigungen, selbst bei grösserer Stromdichte ungelöst an der Anode zurück; die elektropositiveren dagegen werden auf alle Fälle in die Lösung übergeführt.

Unter normalen Verhältnissen der Stromdichte und der Zusammensetzung

der Lauge wird auf ein Aequivalent an der Kathode abgeschiedenen Metalles ein entsprechendes Aequivalent desselben und der elektropositiveren Metalle an der Anode gelöst. Durch die hierbei entwickelte Energiemenge fällt die Spannung am Bade bei der elektrolytischen Raffination verhältnissmässig gering aus und wird um so kleiner, je grösser die Menge elektropositiver Metalle in der Anode ist, welche nach der Lösung nicht wieder zersetzt werden, ohne dass indessen die Spannung unter ein gewisses Minimum herabsinken könnte.

Wenn E die elektromotorische Kraft der Dynamomaschine und e die elektromotorische Gegenkraft der Bäder im Schliessungskreise ist, welche die Nutzarbeit des Stromes vermindert, so geht der Strom vom positiven zum negativen Pol solange $E > e$ ist; wird $e > E$, was durch starke Polarisationswirkung eintreten kann, so kehrt sich die Polarität um.

Der Verfasser beobachtete bei seinen Versuchen über die elektrolytische Gewinnung des Kadmiums aus gegossenen Platten, welche neben 88,7 Proc. Kadmim 8,5 Proc. Zink, 1,45 Proc. Blei und 1,35 Proc. Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth und Eisen enthielten, bei einem Gehalt der Lauge von 80 g Kadmium als Sulfat und 5 Proc. freier Schwefelsäure im Liter (Stromdichte 12,8 Amp., Elektrodenentfernung 5 cm), eine wochenlang konstant bleibende Spannung am Bade von 0,042 Volt; dieselbe stieg nur auf 0,048 Volt als die Zusammensetzung des Bades im Liter sich zu 46,4 g Zink und 4 g Kadmium mit dem vorigen Säuregehalt geändert hatte. Diese äusserst geringe Spannung ist der Lösungswärme des Zinks zuzuschreiben.

Dieser Gewinn an elektromotorischer Kraft zieht eine vermehrte Laugenreinigung bezw. einen grösseren Laugenverbrauch nach sich, denn die gelösten und nicht wieder abgeschiedenen elektropositiveren Metalle vermindern den Gehalt der Lauge an dem zu gewinnenden Metalle. Die hierdurch erwachsenden, bereits früher angedeuteten Uebelstände und Schwierigkeiten werden bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers näher beleuchtet werden.

Aus diesem Gesichtspunkte gestaltet sich die elektrolytische Raffination eines Rohmetalles um so einfacher, je reiner es schon von Natur ist, und erscheint bei gleicher Menge der Verunreinigungen vortheilhafter bei einem hoch in der Spannungsreihe stehenden wie Zinn, als bei einem vom entgegengesetzten Ende wie Kupfer, denn bei jenem gehen nur wenige Metalle (Zn, Pb, Fe) ins Bad (Chlorürlösung) und zahlreiche bleiben im Anodenschlamme zurück (Ni, Sb, Bi, Ag, Cu, As, W, Mo); bei diesem ist es umgekehrt, ganz oder theilweise gehen in die Sulfatlösung über (Zn, Fe, Sn, Ni, Pb, As, Bi, Sb) und zurückbleiben von metallischen Bestandtheilen nur: Silber, Platina und Gold.

a. Die elektrolytische Reinigung von Schwarz- oder Garkupfer.

Bereits 1847 wurde Maximilian Herzog von Leuchtenberg, der sich mit galvanoplastischen Arbeiten im grossen Massstabe befasste, auf die Edelmetalle im Anodenschlamme aufmerksam und wies auf die Wichtigkeit des elektrolytischen Processes für deren Gewinnung hin (D. **104**, 293; **106**, 35), ohne bei den Hüttenleuten besondere Beachtung zu finden, was nicht zu verwundern ist, da denselben damals die Hilfsmittel fehlten, die Entdeckung praktisch auszubeuten. Später als die einigermassen verbesserten dynamoelektrischen Maschinen es erlaubten, einen solchen Betrieb einzurichten, nahm ein anderer Galvanoplastiker, James Balleny Elkington in Birmingham, die Sache auf, mit der ausgesprochenen Absicht, Reinkupfer durch Elektrolyse im Grossen herzustellen und nebenbei die Edelmetalle zu gewinnen. In seinem englischen Patente (No. 2838 vom 3. Nov. 1865) legt er seinen Anspruch fest, Koncentrationssteine (regulus pimple) oder Schwarzkupfer (blister metal mit ca. 95 Proc. Kupfer) elektrolytisch zu verarbeiten. Elkington bediente sich im Anfang der magneto-elektrischen Maschinen von Wilde und hat in der That bis zur höheren Entwickelung der dynamoelektrischen Maschinen durch Siemens & Halske und andere in den siebenziger Jahren faktisch ein Monopol für diesen Industriezweig gehabt.

Chemische Vorgänge. Die Vorgänge beim Process der elektrolytischen Kupferraffination sind im Princip nicht verschieden von denen bei der Galvanoplastik; bei jener können, wie bei dieser, dichte, geschmeidige und chemisch reine Niederschläge erzielt werden, wenn die passende Zusammensetzung und Cirkulation der Lauge, sowie eine bestimmte Stromdichte eingehalten werden. Die Einhaltung der obigen Bedingungen bietet in der Praxis beim Betriebe im Grossen mannichfache Schwierigkeiten, die um so mehr wachsen, je unreiner das Anodenmaterial ist. Der beste Beweis, dass es nicht leicht ist, ein direkt walzbares Kathodenkupfer zu

produciren, ist das strenge Abschliessen fast aller Anlagen gegen die Aussenwelt, welche die Hindernisse überwunden haben und die Fabrikation kurrent betreiben.

Als geeignetste Laugenzusammensetzung ist ein Gehalt von 50 g konc. Schwefelsäure und 150 g Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) mit 38 g Kupfer im Liter erkannt worden; als zweckmässigste Stromdichte 20 bis 40 Amp. auf den Quadratmeter bei 5 cm Elektrodenentfernung. Die Erhaltung der Lauge in normaler Beschaffenheit ist von höchster Wichtigkeit. Im Allgemeinen zeigen die elektropositiveren Metalle um so mehr Neigung, sich an der Kathode abzuscheiden und die elektronegativeren sich an der Anode zu lösen, je kupferärmer die Lauge wird und je mehr sie sich dem Punkte der Neutralisation nähert.

Auf den Kupfer- und Säuregehalt der Lauge wirken mehrere Vorgänge ein (B.H.Z. **1885**, 250, 261, 273.) Zunächst wird das Bad durch Lösung der bereits aufgezählten elektropositiveren Metalle beständig kupferärmer. Im Rohkupfer vorkommende geschwefelte Verbindungen, hauptsächlich Halbschwefelkupfer, ferner Oxyde und oxydische Salze wie: Kupferoxydul, Wismuthoxyd, arsen- und antimonsaure Salze scheiden sich als Nichtleiter an der Anode aus; sie werden aber durch die freie Säure mehr oder weniger sekundär gelöst und konsumiren auf diese Weise Säure, selbst wenn sie theilweise als basische Salze wie beim Wismuth, Antimon, Zinn wieder abgeschieden werden. Durch Kupferoxydul wird das Bad an Kupfer angereichert. Arsen geht in saurer wie in neutraler Lauge in Lösung bis zur Sättigung und macht das Bad an Säure reicher, weil es ohne Säure in Lösung geht, aber statt seiner ein Aequivalent Kupfer ausgeschieden wird. Blei geht zum grössesten Theil als unlösliches Sulfat in den Schlamm.

Wismuth, Arsen, Antimon stehen in der Spannungsreihe dem Kupfer am nächsten und zeigen Neigung, sich mit demselben zugleich abzuscheiden, sobald die Zusammensetzung der Lauge stärker von der normalen abweicht, sowohl in Bezug auf den Kupfer- wie in Bezug auf den Säuregehalt. Bei Koncentrationsänderungen der Lauge scheidet sich gern basisches Antimonsalz aus, und da dies am leichtesten in der Umgebung der Kathode geschieht, so lagert es sich in weissen Streifen auf derselben ab.

Die Anoden werden nicht gleichmässig von der Oberfläche aus gelöst, sondern wegen der Neigung der elektropositiveren Metalle vor dem Kupfer in Lösung zu gehen, werden bald auch tiefer liegende Stellen in Angriff genommen. Hierdurch kommt es, dass Kupfertheilchen an allen Seiten frei gelegt werden und in den Schlamm gerathen. Allgemein eignen sich gegossene Anoden wesentlich besser zur elektrolytischen Behandlung als geschmiedete oder gewalzte, weil letztere wegen ihrer Dichtigkeit das Vorschreiten der Lösung in's Innere erschweren, wodurch leichter negativere Metalle in Lösung gehen.

Der Rückgang des Kupfergehaltes der Lauge wird in etwa durch eine sekundäre Reaktion der Säure auf das Kupfer wieder ausgeglichen. Kupfer pflegt sich in Schwefelsäure unter Luftzutritt aufzulösen, worauf die Schwefelsäurelaugerei in Altenau, Oker und anderwärts beruht (vrgl. diese). In den Bädern wirkt die Luft um so mehr, je besser die Cirkulation ist, sowohl direkt wie durch Vermittelung von Eisenoxydsalz. Die Wirkung zeigt sich besonders stark an der Oberfläche, wo die Anoden und Kathoden durchgefressen werden, wenn sie herausragen.

In Wirklichkeit geht sowohl der Kupfer- wie der Säuregehalt der Lauge unter den verschiedenen Einflüssen stetig zurück und es ist zweckmässig, dieselbe unter häufiger Kontrolle (Titration) durch Zusatz von Kupfervitriol und Schwefelsäure möglichst normal zu erhalten, da schon, bevor andere Metalle anfangen sich auszuscheiden, die physikalischen Eigenschaften des Kupfers und seine chemische Reinheit in übelster Weise beeinflusst werden. Namentlich in säurearmer Lauge scheidet sich bei der angewandten Stromdichte (20 bis 40 Amp. a. d. qm) mit dem Kupfer zugleich Kupferoxydul ab, welches das Metall spröde macht und demselben eine hochrothe Farbe verleiht. Bei normaler Lauge wird das Kupferoxydul sekundär wieder gelöst; bei neutraler Lauge dagegen gewinnt die Fällung desselben die Ueberhand.

Es ist bereits gesagt worden, dass bei jedem Elektrolyten für jede Zersetzungsstufe (Metall, Oxydul, Oxyd) eine bestimmte Minimalstromdichte existirt. Je weiter man bei der Abscheidung des Kupfers aus der Normallauge über 30 Amp. hinausgeht, um so mehr wird der Niederschlag knospig und spröde. An der unteren Grenze fällt der Kupferniederschlag ausgezeichnet feinkörnig und geschmeidig aus; aber hier beginnt zugleich die Ausscheidung der niederen Zer-

setzungsstufe, des Kupferoxyduls, und nimmt bei weiterer Verringerung der Stromdichte immer mehr zu. Am besten ist es hiernach, mit der Stromdichte so weit herunterzugehen, dass durch die sekundäre Wirkung der sauren Lauge die Abscheidung der niederen Oxydationsstufe noch leicht verhindert wird, wenn walzbares Kupfer erzielt werden soll; vortheilhafter ist eine grössere Stromdichte, wenn das Kathodenkupfer umgeschmolzen wird.

Ausser den erwähnten Gefahren für die Qualität des Kathodenkupfers veranlasst eine verdünnte oder neutrale Lauge auch einen vergrösserten Kraftverbrauch, weil die Spannung am Bade bedeutend steigt. Dies tritt auch bei normaler Lauge ein, wenn dieselbe nicht bewegt wird, indem sich um die Kathode herum eine kupferärmere Schicht bildet. Da diese verdünnte Lauge specifisch leichter ist, als normale, so steigt sie an der Kathode auf und bildet eine zusammenhängende Schicht an der Oberfläche, welche den Strom anders leitet und dabei die erwähnten Uebelstände hervorruft. Diesem allen ist nur durch genügende Laugenbewegung und Laugenmischung zu begegnen.

Der Anodenschlamm hat dieselbe Zusammensetzung wie der bei der Schwefelsäurelaugerei verbleibende Rückstand; er kann enthalten: Gold, Platin, Silber, Kupfer, Halbschwefelkupfer, Kupferoxydul, basische Salze von Wismuth-, Zinn- und Antimonsulfat, Antimonsäure, arsenigsaures Kupferoxyd, arsen- und antimonsaure Metalloxyde, Bleisulfat u. s. w. Dieser Schlamm wird zur Gewinnung der Edelmetalle und einiger anderer in ihm vorkommender Metalle verarbeitet.

Kraftbedarf und Dynamo-Maschinen. Die Spannung an den Bädern bei normaler Lauge und Schwarzkupferanoden mit 96,6% Kupfer fand Kiliani zu 0,12 Volt und bei Verminderung des Kupfergehaltes auf ein Zwanzigstel — und Ersetzung des Restes durch ein Aequivalent Eisensulfat — zu 0,25 Volt. Thatsächlich variirt dieselbe bei den ausgeführten Anlagen entsprechend der Reinheit des Anodenmaterials von 0,2 bis 0,4 Volt. Es wird hiermit der elektromotorischen Gegenkraft Rechnung getragen, auf welche die Unreinigkeiten der Anode einen doppelten Einfluss üben, indem erstens die auf derselben abgelagerten schlechten Leiter (Oxyde, Salze, Schwefelmetalle) das Leitungsvermögen schwächen, und zweitens zwischen der Anode und dem Schlamme sich Lokalströme entwickeln, welche der Richtung des Hauptstromes entgegengesetzt gerichtet sind und ihn mithin schwächen. Nach den vorstehenden Daten sind zur Gewinnung von 1 kg Kupfer in der Stunde erforderlich:

$$\frac{0{,}2 \text{ bis } 0{,}4 \cdot \text{Volt} \times 846{,}2 \text{ Amp.}}{650 \text{ V. C.} \cdot 0{,}75} =$$

$$0{,}35 \text{ bis } 0{,}7 \text{ HP} \times 2 = 0{,}7 \text{ bis } 1{,}4 \text{ kg Kohlen}$$

oder eine Pferdestärke liefert in 24 Stunden 34 bis 69 kg Kupferraffinad.

Bei einer Anlage, wo die Produktion und, durch Versuche, die erforderliche Kraft bestimmt sind, kann man die Zahl und Grösse der Bäder frei wählen und damit die Potentialdifferenz und Stromstärke der Maschine festlegen oder umgekehrt. Der Quotient der Stromdichte in die Gesammtstromstärke giebt die Elektrodenoberfläche jedes einzelnen Bades und bei einer Normalentfernung derselben von 5 cm ist der Kubikinhalt bekannt. Grösse und Zahl der Elektroden ist dann wieder beliebig zu wählen. Bei verschiedenen dynamoelektrischen Maschinen:

	I	II	III
Klemmenspannung . .	3 Volt	15 Volt	30 Volt
Stromstärke	1200 Amp.	240 Amp.	120 Amp.

und einer Spannung am Bade von 0,3 Volt können also

$$\frac{3}{0{,}3} = 10 \text{ bezw. } \frac{15}{0{,}3} = 45 \text{ bezw. } \frac{30}{0{,}3} = 100 \text{ Bäder}$$

hinter einander geschaltet werden, wobei in jedem Falle die gleiche der geleisteten Arbeit $\frac{E \cdot I}{9{,}81 \cdot 75}$ entsprechende Menge Kupfer in der Zeiteinheit erhalten wird.

Wenn auch theoretisch und praktisch kein Unterschied in den Leistungen dieser Maschinen ist, so spricht doch für diejenigen mit grösserer Klemmenspannung und geringerer Stromstärke, dass sie unabhängiger von den Widerständen im Stromkreise sind. Die Spannung wird so bemessen, dass bei normalem Gange nur etwa zwei Drittel davon in Anspruch genommen werden. Bei der Maschine I kann sich also durch eine zufällige Zunahme der Badwiderstände am leichtesten die Polarität umkehren. Bei starker Polarisation in den Bädern wird der Einfluss eines Um-

schlagens der Pole durch Parallelschaltung von Schenkel, Anker und äusserem Widerstand für die Dynamomaschine unschädlich gemacht; bei geringer Polarisation schaltet man dieselben hintereinander. Eine geringe Zahl grösserer Bäder kommt allerdings in der Anlage billiger zu stehen als eine grosse Zahl kleinerer Bäder von demselben Gesammtinhalt, aber dafür werden bei jenen die Leitungen theurer, weil wegen des geringen Widerstandes im Schliessungskreise starke Kupferbarren dazu erforderlich sind.

Bei den dynamoelektrischen Maschinen zur Kupfergewinnung ist nur ein vergleichsweise kleiner äusserer Widerstand zu überwinden, aber man braucht für die Zersetzung einen starken Strom. Aus dem Ohm'schen Gesetz $I = \frac{E}{W}$ ist nun ohne weiteres zu ersehen, dass bei grosser Intensität und geringem Widerstande die elektromotorische Kraft nicht gross ausfällt, während bei den dynamoelektrischen Maschinen, welche Licht geben sollen, zu grossem Widerstande selbst bei mässiger Intensität grosse Spannung gehört. Dementsprechend muss auch bei der elektrolytischen Metallgewinnung der Leitungswiderstand der Umwicklungen der Maschine — der innere Widerstand — klein sein. Dies führt, je kleiner die elektromotorische Kraft gegenüber der Stromstärke werden soll, zu immer wenigeren aber desto dickeren Windungen.

Die ersten fünf dynamoelektrischen Maschinen (Typus C.), welche die Firma Siemens & Halske in Berlin von 1878 bis 1884 in Oker aufstellte — ähnliche arbeiten auch bei Kayser & Comp. in Berlin-Moabit — hatten nur 3,5 Volt Klemmspannung bei einer Stromstärke von 900 bis 1000 Ampère und sehr geringem inneren Widerstand. In Folge dessen musste die Leitung so kurz gehalten werden, dass Maschine und Bäder dicht zusammen standen, und trotzdem waren nahezu armdicke Kupferstangen von 25 qcm Querschnitt erforderlich. Jede Maschine beanspruchte 7 bis 8 Pferdestärken und lieferte bei einer Stromdichte von 25 bis 30 Amp. in 24 Stunden in 10 bis 12 Bädern (jedes mit 35 qm Kathodenoberfläche) 250 bis 300 kg walzbares Kupferraffinad. In dieser Anlage zu Oker wird, was ausdrücklich hervorzuheben ist, Garkupfer mit nur 0,5 Proc. Unreinigkeiten verarbeitet.

Für Schwarzkupfer mit mehr Unreinigkeiten — noch mehr aber für Kupfersteine und Erze, sowie für Elektrolyten, welche starke Polarisation veranlassen — muss auch die elektromotorische Kraft der Dynamomaschine grösser genommen werden. Die gegenwärtig bei der elektrolytischen Kupferraffination verwandten Maschinen rühren meist von Gramme in Paris oder von Siemens & Halske in Berlin her. Die neueren Maschinen der letzteren Firma zeigt die Figur 3. Dieselben werden mit folgenden Leistungen gebaut:

Typus	cH_7	cH_7	cH_8	cH_{14}	cH_{17}	cH_{19}	cH_{20}
Polspannung in Volt	40	20	35	30	50	75	100
Stromstärke in Ampère . . .	120	240	240	400	400	400	400
Kraftverbrauch in HP . . .	7	7	13	19	31	47	62
Anzahl der hintereinander zu betreibenden Bäder	32	16	32	28	45	65	90
Kupferniederschlag in 24 Stunden . . . . kg.	100	100	200	300	500	700	1000

Die Dynamomaschine kann unter diesen Verhältnissen schon ziemlich weit, 40 bis 50 m, von den Bädern entfernt stehen, wenn die Leitung aus 12 mm dicken Kupferstangen oder Kabeln mit Kupferdrähten von gleichem Querschnitt (1,13 qcm) besteht. Die Wickelung der Maschine zeigt dementsprechend zahlreichere und dünnere Windungen. Es walten ähnliche Beziehungen ob, wie bei der Anwendung von n hinter einander oder neben einander geschalteten Elementen. Diese repräsentiren nur ein n-mal grösseres Element, mit grösserer Stromintensität, aber keineswegs grösserer elektromotorischer Kraft, als sie ein kleines Element derselben Art liefert und mit demselben inneren Widerstand; jene repräsentiren n-kleine Elemente mit n-mal grösserer elektromotorischer Kraft und n-mal grösserem Widerstand, als sie ein einzelnes besitzt. Die geleistete Arbeit bleibt bei jeder Art Schaltung dieselbe. Aehnlich verhält es sich auch mit dicken und dünnen Windungen der Schenkel und Anker von Dynamomaschinen. Galvanische Elemente von kleiner oder grosser Spannung geben das Maximum der Strominten-

sität, wenn die inneren Widerstände gleich den Widerständen des äusseren Stromkreises sind. Hier weichen die Verhältnisse der dynamoelektrischen Maschinen ab. Jene haben bestimmte elektromotorische Kräfte, bei diesen wachsen dieselben in gewisser Weise mit der Umdrehungszahl und das günstigste Verhältniss des inneren und äusseren Widerstandes variirt bei den Maschinen verschiedener Konstruktion zwischen 1 : 5 und 1 : 10.

Betriebe und Einrichtung der Anlagen. Ausser in den bereits erwähnten Betrieben hat die Firma Siemens & Halske auch zu Königshütte in

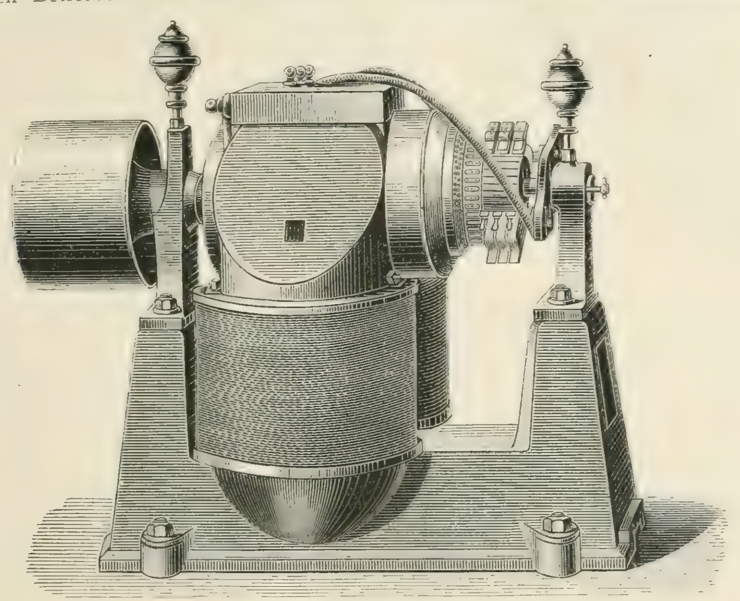


Fig. 3. Dynamomaschine.

Schlesien, auf der Stephanshütte in Oberungarn, zu Wittkowitz in Mähren, im Mansfeld'schen, auf der Stadtberger Hütte in Westfalen mit Maschine C_{18}, ferner in Burbach bei Siegen mit Maschine C_2 und an manchen anderen Orten Anlagen zur elektrolytischen Kupferraffination ausgeführt. Auch zu Oker arbeitet jetzt eine Maschine C_{18}. Maschinen von Gramme arbeiten in Biache St. Waast (Dep. Pas de Calais), zu Marseille und in der Affinerie zu Hamburg; Maschinen von Hochhausen zu Newark in N.-Jersey; Wilde's Maschinen zu Pembey auf den Werken von Elkington und in Birmingham. Anlagen zur elektrolytischen Kupferraffination finden sich ferner zu Swansea, am Ural u. s. w.

Auf der Stephanshütte wird Schwarzkupfer mit ca. 90 Proc. Kupfer und 6 Proc. Antimon mit gutem Erfolge elektrolytisch raffinirt, wie sich der Verfasser bei längerem Aufenthalte daselbst überzeugen konnte. Früher erzielte man dort aus Antimon-Fahlerz nur ein untergeordnetes Produkt (vrgl. pag. 7). Wie zu erwarten ist, reichert sich bei der Elektrolyse die Lauge bald mit Antimon an; man entgeht aber der Nothwendigkeit einer häufigen und kostspieligen Laugenregeneration, weil durch Ausscheidung von basischen Antimonsalzen aus der Flüssigkeit bald ein stationärer Zustand eintritt. Das Kathodenkupfer fällt allerdings nicht antimonärmer aus wie ehemals. Es enthält davon bis zu 0,5 Proc.; eignet sich aber ganz gut zu Kupfertiefwaaren. Der Unterschied des elektrolytischen gegen das frühere Raffinad liegt nur darin, dass dieses das Antimon in Form von antimonsauren Salzen, jenes dagegen in metallischem Zustande enthält. Hierin ist die Verschiedenheit der Qualität begründet (vrgl. Verunreinigungen des Kupfers).

Ausser der elektrischen Maschine und ihrer Leitung sind noch die Bäder als dritter Theil des Stromkreises zu behandeln. Sie sind meist aus Holz mit Bleiblech oder Hartgummi ausgeschlagen, gelegentlich auch aus einem säurebeständigen Schiefer. Ueber die Bäder laufen Leitungsstangen, an denen die Anoden, so weit sie fest genug sind, mit angegossenen, sonst mit eingegossenen Kupferhenkeln auf-

gehängt sind. Ihr Gewicht genügt, um einen ausreichenden Kontakt herbeizuführen; bei den anfangs leichten Kathodenblechen aus Kupfer, wird dieser hergestellt, indem lange an ihnen befestigte Kupferstreifen um die Leitstangen gewickelt werden. Die Entfernung zwischen Anoden und Kathoden beträgt meist 5 cm. Erstere erhalten eine Dicke von 1 bis 2 cm und letztere haben 3 bis 5 Monate im Bade zu verweilen, bis sie eine Dicke von 1 cm gewonnen haben.

Die Bewegung der Laugen ist sehr wichtig und wird durch Pumpen von Hartblei besorgt. Die Cirkulation kann in der Weise erfolgen, dass jedes Bad für sich Lauge empfängt, oder dass solche nur in das erste Gefäss eintritt und dann durch alle Bäder der Reihe nach hindurchgeht. Bei der ersten Art bleibt die Lauge in allen Bädern gleich stark an Kupfer- und Säuregehalt; bei der zweiten Art nehmen beide von Bad zu Bad ab. Die Vorzüge der ersten Methode liegen auf der Hand; sie erfordert aber bei n Bädern die Bewegung einer n mal grösseren Flüssigkeitsmenge als die zweite Methode. Man pflegt daher beide Arten der Cirkulation zu vereinigen und die Bäder einer Maschine in Gruppen zu theilen, welche stufenweise angeordnet sind. Wenn z. B. 40 Bäder in 5 Gruppen zu je acht zerlegt werden, so empfängt jedes der 5 Bäder auf der obersten Stufe $^1/_5$ der cirkulirenden Lauge und diese fliesst von da den anderen sieben Bädern der Gruppe zu. Damit die Laugenbewegung möglichst gleichmässig sei, erfolgt der Zulauf der Lösungen vom Boden aus durch zahlreiche Oeffnungen eines Rohres, der Ablauf an der oberen Langseite vorn.

Der Gang des Betriebes muss einer steten Kontrolle unterliegen, nicht nur in Bezug auf die Zusammensetzung der Lauge, sondern auch bezüglich der Verhältnisse des Stromes. Diesen kann man wegen seiner Stärke natürlich nicht direkt messen, auch nach seinen Wirkungen nicht; desshalb wird das Princip des Messens im Zweigstrome angewandt. Von der Maschine und von jedem einzelnen Bade gehen Leitungen zu einer Centralstelle, wo mittelst des Torsionsgalvanometers von Siemens & Halske sowohl die Stromstärke im Schliessungskreise wie auch die Potentialdifferenzen aller Theile desselben beobachtet werden. Um z. B. die Spannung eines Bades zu ermitteln, legt man das Instrument in einen Zweigstrom zwischen den beiden Ableitungen dieses Bades. Dieser Zweigstrom ist durch einen grossen eingeschalteten Widerstand so gering, dass er den Hauptstrom nicht merklich schwächt. Das empfindliche Instrument gibt die Spannung direkt in Volt. Aehnlich wird — zur Ermittlung der Stromstärke — die Potentialdifferenz an einer Stelle im Hauptstromkreise bestimmt. Den Widerstand in Ohm muss man genau kennen. Damit sind in der Ohm'schen Formel $I = \frac{E}{W}$ zwei Grössen E und W bekannt; die dritte, die gesuchte Stromstärke, ergibt sich direkt durch einfache Division in Ampère. Nach Fröhlich ging man 1884 in Oker dazu über, für jede Maschine ein Galvanoskop einzuschalten, welches weithin sichtbar die Stärke des Stromes in Ampère zeigt. Mit diesen Hülfsmitteln sind die Arbeiter in Stand gesetzt, den Verlauf des Processes beurtheilen und Störungen durch Nebenschlüsse, vermehrten Widerstand etc. direkt zu bemerken und leicht auffinden zu können.

Das elektrolytisch gewonnene Kupfer ist das vorzüglichste an Reinheit, Leitungsfähigkeit und Duktilität, wenn alle Vorsichtsmassregeln beobachtet sind und steht bis 100 Mark für die Tonne höher im Preise, als bestes auf trockenem Wege erzieltes Raffinad. Analysen zu geben ist überflüssig, da es eigentlich chemisch rein ist und ein Gehalt an Sauerstoff oder anderen Metallen als eine zufällige Erscheinung auf eine mangelhafte Leitung der Elektrolyse zurückzuführen ist. Freilich gelingt es nicht immer, walzbares Raffinad herzustellen; die physikalischen Eigenschaften lassen manchmal zu wünschen übrig; nach einer Unterbrechung der Elektrolyse verbindet sich der neue Niederschlag nicht immer genügend fest mit dem alten: kurz, häufig müssen die Platten des elektrolytischen Kupfers zerschnitten und umgeschmolzen werden. Jedenfalls ist es ausgeschlossen, wenn die Qualität des Kupfers gut sein soll, durch grössere Stromdichten als die normale das Niederschlagen zu beschleunigen, oder durch geringere Stromdichten das Quantum der Produktion zu vermehren.

Die durch Aufnahme verschiedener Metallsalze allmählich unbrauchbar werdende Lauge muss von Zeit zu Zeit regenerirt oder abgelegt werden. Ihre Verarbeitung gestaltet sich nur in seltenen Fällen — wenn viel Nickel vorhanden ist — gewinnreich; meist ist der Aufwand grösser als der Werth der gewonnenen Produkte (Eisenvitriol etc.). Im Mansfeld'schen, wo man ein ziemlich reines, beim Koncentrationsschmelzen des Kupfersteins fallendes Bodenkupfer elektrolytisch raffinirt, enthält die Lauge der Bäder im Allgemeinen nur Arsen, Nickel, Kobalt,

Eisen und Zink (Antimon, Wismuth und Zinn fehlen gänzlich). Das Arsen zeigt schon Neigung, sich mit dem Kupfer auf der Kathode niederzuschlagen, lange bevor die Lauge durch die übrigen Körper unbrauchbar wird. Man ist nun unter diesen Verhältnissen in der Lage, ein sehr einfaches Verfahren der Laugenregeneration anzuwenden: Kupfer und Arsen werden bei grösserer Stromdichte als 40 Ampère auf den Quadratmeter zusammen schwammförmig ausgefällt und dann aus der Lauge durch Eindampfen die Vitriole von Nickel, Kobalt etc. gewonnen. Zum Ersatz ist nur Schwefelsäure nöthig, für welche jene Vitriole einen hinlänglichen Gegenwerth bieten. Das schwammförmige Kupfer wird durch verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren gelöst, wobei das Arsen zurückbleibt.

Bei der Raffination des Kupfers durch Elektrolyse wird der Gehalt an Silber (und Gold) vollständig gewonnen, während nach den besten Methoden der Röstung und Auslaugung (vrgl. Sulfatisirende Röstung) das Silber nur bis auf etwa 0,03 Proc. ausgebracht werden kann; aber erst bei einem gewissen Gehalt an Silber lohnt sich die elektrolytische Reinigung. Sie setzt erst beim Roh- bezw. Garkupfer ein, nachdem die sämmtlichen Kosten bis zu diesem Punkte bereits aufgelaufen sind. Die Gesammtkosten der Scheidung für die Tonne Kupfer betragen gegen 200 Mark und sind unter Anrechnung des Mehrwerthes des Produktes so viel höher als die der Raffination auf trockenem Wege, dass ein Kupfer erst bei einem Gehalte von ca. 0,2 Proc. Silber (1 kg 90 Mark) anfängt scheidewürdig zu sein.

b. Elektrolytische Silberraffination. Als Elektrolyt dient bei dem Verfahren von Möbius Salpetersäure. Als Anoden werden Platten von goldhaltigem Silber eingehängt. Das Gold (auch Platin) bleibt an der Anode zurück; alle anderen Metalle gehen mit dem Silber in Lösung und von diesen wird nur das letztere an der Kathode (einem Silberblech) abgeschieden. (Vrgl. Gold- und Silberscheidung.)

c. Die elektrolytische Reinigung von Werkblei. Nach einem von Keith herrührenden Verfahren wurde vor 10 Jahren die elektrolytische Bleiraffination in einem grösseren Betriebe zu New-York ausgeübt (D. **229**, 534; **239**, 328. Centralbl. f. Elektrotechnik **1884**, 27). Ob derselbe noch gegenwärtig besteht, ist nicht bekannt geworden. In Europa ist diese Art der Bleiraffination nicht ausgeführt worden.

Als Badflüssigkeit wurde zuerst eine Lösung von Bleiacetat, später eine Lösung von Bleisulfat in Natriumacetat angewandt, welche im Liter 21 gr Bleisulfat und 210 gr Natriumacetat enthielt. Die 3 mm dicken, 16 kg schweren Anoden aus Werkblei (96,36 Pb, 0,5544 Ag, 0,315 Cu, 1,070 Sb, 1,22 As und 0,4886 Zn, Fe etc.) hingen mit Musselinsäcken — zum Auffangen des Schlammes — umhüllt im Bade; als Kathoden dienten Messingbleche. Das raffinirte Blei soll 99,8 Proc. Blei und ausserdem nur Spuren fremder Metalle, darunter 0,000068 Proc. Silber enthalten haben.

Nach Versuchen von Hampe (Z. f. B. H. S. Bd. **30**, 81) scheidet sich das Blei an der Kathode in spiessigen Krystallen ab, welche leicht bis zur Anode hinwachsen und Nebenschlüsse verursachen. Die Entsilberung soll zwar eine vollkommene sein, dagegen sollen Zink und Wismuth — also zwei Metalle, von denen eines in der Spannungsreihe über, das andere unter dem Blei steht — in fast unverminderter Menge in das Raffinad übergehen.

Nach den Angaben des Erfinders, dass mit einer zwölfpferdigen Weston-Maschine 10 ts Bleiraffinad in 24 Stunden gewonnen werden, berechnet sich die Spannung am Bade zu 0,06 bis 0,07 Volt.

Die ungünstige Form der Abscheidung des Bleis gereicht dem Verfahren nicht zum Vortheil. Alle 12 Tage müssen die spitzigen Krystalle gesammelt, gewaschen, wegen ihrer Oxydirbarkeit zusammengepresst, und umgeschmolzen werden. Für die bleizuckerhaltenden Waschwässer ist nur schwer eine Verwendung zu finden.

3. Elektrolytische Gewinnung der Metalle aus Erzen und Hüttenprodukten. Zur Gewinnung von Nickel und Kupfer aus Nickelsteinen, Speisen und unreinem Kupfernickel, welche als Anoden in's Bad eingehängt werden, sind Vorschläge von André in Ehrenbreitenstein (D.R.P. 6048 1. 11. 1887) gemacht

worden. In (schwefel-) saurer Lösung schlägt sich an der Kathode nur Kupfer nieder und das Nickel wird als Sulfat in der Lauge gewonnen. In ammoniakalischer Lösung scheiden sich Kupfer und Nickel pulverförmig an der Kathode ab. Von einer Ausführung dieser Verfahren im Grossen ist nichts bekannt geworden.

a. Der Process Marchese. Zur elektrolytischen Gewinnung des Kupfers aus dem Rohstein sind auf Betreiben von Marchese mehrere grosse Werke gegründet worden; doch hat man das Verfahren allerwärts wieder eingestellt. Zu Sestri Levante bei Genua waren 20 Siemen'sche Maschinen C_{18} in Thätigkeit. Eine zweite grosse Anlage entstand zu Pont St. Martin im Aostathale. Ferner wurden zu Stollberg bei Aachen 1885 bis 1887 Kupfer-Bleisteine nach dem Process Marchese verarbeitet.

Die Elektrolyse von Kupferrohstein schien wegen der Vereinfachung der Kupfergewinnung besonders aussichtsvoll, weil dadurch alle weiteren Arbeiten, wie Rösten des Rohsteins, Koncentrationsschmelzen, Rösten des Koncentrationssteins, Schwarzkupferschmelzen und Entsilberung überflüssig werden und durch den elektrischen Process in einer Operation an der Kathode Reinkupfer und in den an der Anode verbleibenden Resten Silber und der grösseste Theil des Schwefelgehaltes in Form von Schwefel gewonnen werden konnten. Der Rest wird zu Schwefelsäure oxydirt. Das an Schwefel gebundene Eisen des Steins geht ganz als Oxydsulfat in Lösung und als Aequivalent für 3 Th. an der Kathode abgeschiedenen Kupfers gehen an der Anode 2 Th. Eisen bezw. 3 Th. Kupfer in Lösung. Bei Verarbeitung eines Steines mit 30 Proc. Kupfer, 40 Proc. Eisen und 30 Proc. Schwefel muss die Lauge mindestens doppelt so viel Kupfer enthalten wie die Anoden, damit die Bäder nicht vorzeitig kupferleer werden. In diesem Falle ist also der von einem Drittel des Erzes erschmolzene Rohstein zu Anodenplatten zu vergiessen und zwei Drittel des Erzes werden durch die abgelegte eisenoxydhaltige Badflüssigkeit ausgelaugt.

Durch die Lösung des Eisens an der Anode wird sehr viel Energie für den Process gewonnen; trotzdem beträgt die Spannung am Bade 1,25 Volt, indem eine dynamoelektrische Maschine von 15 Volt Klemmspannung 12 Bäder bedient. Der Kraft- und Kohlenverbrauch für 1 kg in der Stunde gewonnenes Kupfer berechnet sich hieraus zu:

$$\frac{1{,}25 \text{ Volt} \times 846{,}2 \text{ Amp.}}{650 \text{ V. C.} \times 0{,}75} = 2{,}17 \text{ HP} \times 2 = 4{,}34 \text{ kg Kohlen.}$$

In Wirklichkeit wird weniger Kupfer gewonnen, als theoretisch der Stromstärke entspricht, weil ein Theil durch die an Eisenoxydsalzen reiche Lauge sekundär wieder gelöst wird.

Die Lauge reichert sich immer mehr mit Eisensulfat an, so dass zu Sestri Levante täglich 4 cbm mit einem Gehalt von 1,5 Proc. Kupfer und 39 Proc. Eisenoxydsulfat (1900 kg) aus den Bädern entfernt werden mussten. Um die Lauge bis auf 1,5 Proc. zu entkupfern, ist sehr lebhafte Cirkulation derselben (ein Fünftel des Badinhaltes in der Stunde) erforderlich, sonst tritt an der Kathode in Folge der Theilung des Stromes zwischen dem Kupfer- und dem Eisensalze Wasserstoffentwicklung auf, was einen nutzlosen Arbeitsaufwand verursacht.

Die Betriebe nach dem Process Marchese sind eingestellt worden, weil sich keine Ersparniss gegenüber der Verarbeitung auf trockenem Wege ergab. Das elektrolytisch gewonnene Kupfer entsprach nach Quantität und Qualität nicht den Erwartungen. Die abgelegte Lauge konnte nur schwer beseitigt werden und ihre Verarbeitung deckte die Kosten nicht. Sie enthielt noch 7 Proc. des in Arbeit genommenen Kupfers, welche durch Eisen daraus gefällt werden mussten. Die Schlämme verunreinigten bei der lebhaften Cirkulation die Lauge und führten leicht Nebenschlüsse herbei. Bedeutende Mengen unersetzter Anodenreste mussten umgeschmolzen werden. Der Aufwand von 4,34 kg Kohlen auf das Kilogramm Kupfer ist zu hoch, nachdem ein Rohschmelzen voraufgegangen ist. Dieses erfordert den grössesten Theil des Brennmaterialaufwandes bei der Verhüttung von Kupfererz. Im Mansfeld'schen z. B. sind für die weitere Verhüttung des Rohsteins (vrgl. Mansfelder Kupferhüttenprocesse) nach dem Rohschmelzen (die Entsilberung eingeschlossen) nur 4 kg Kohle auf das Kilogramm Kupfer erforderlich. Die Auslaugung der Erze durch die Badlaugen findet gegenwärtig bei den elektrischen Verfahren von Siemens und Höpfner zur elektrolytischen Verarbeitung der Kupfererze (vrgl. S. 30 u. 31) Anwendung und bei diesen Processen stellt sich der Kohlenverbrauch auf 3,5 bezw. 1,7 kg, ohne dass ein Rohschmelzen vorherging.

b. Die Elektrolyse von Zink-Silberlegirungen. Der bei der Werkbleientsilberung durch Zink fallende silberreiche Zinkschaum, aus dem das Silber meist durch Abdestilliren des Zinks gewonnen wird (vrgl. Verarbeitung des Zinkschaums), ist auf der Kgl. Friedrichshütte in Oberschlesien auf elektrolytischem Wege durch abwechselnde Elektrolyse und Saigerung verarbeitet worden. Als Elektrolyt diente reine Zinkvitriollösung und Zinkschaum wurde in feinkörniger Form auf horizontal gelagerten Bleiplatten als Anoden ausgebreitet (D.R.P. 33 589 13. 5. 1885). Ob das Verfahren sich bewährt hat, ist nicht bekannt geworden.

Neuerdings wird zu Hoboken bei Antwerpen die bei der Entsilberung des Bleis mittelst Aluminium haltenden Zinks resultirende Zinksilberlegirung durch Elektrolyse verarbeitet. Das Silber bleibt dabei im Anodenschlamm und man erhält an der Kathode Zink, welches wieder zur Entsilberung des Bleis verwandt wird.

c. Die direkte Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen durch Elektrolyse ist vielfach versucht worden, hat indessen zu keinem praktischen Ergebnisse geführt. Die (stückförmigen) Erze werden in durchlöcherten Holzkästen oder in Säcken als Anoden in das Bad eingehängt und durch eine oben aufgelegte Metallplatte, welche aber nicht benetzt werden darf, mit dem Stromkreise in leitende Verbindung gebracht. Es ist zu unterscheiden zwischen gut leitenden und gar nicht oder schlecht leitenden Erzen. Zu den ersteren gehören ausser den geschwefelten Silber-, Kupfer-, Nickel- und Kobalterzen Bleiglanz und Zinnstein, zu der anderen Kategorie alle übrigen meist oxydischen Erze, Zinkblende und rother Zinnober. Die letzteren müssen, um eine sekundäre Zersetzung durch das ausgeschiedene Anion zu erfahren, mit gut leitenden aber unlöslichen Körpern, wie Kohle, Braunstein, innig gemengt werden. Blas und Miest pressten die Erze: Bleiglanz, geschwefelte Kupfererze, Zinkblende mit Kohle unter hohem Druck in der Hitze zu Platten, um sie in dieser Form in's Bad einzuhängen. Lukow beschäftigte sich speciell mit der elektrolytischen Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen (D.R.P. 14 256 20. 4. 1880). Als Elektrolyt diente schwachsaure Kochsalzlösung. Es ergab sich, dass bei der Blende nur eine ganz unvollständige Zersetzung eintrat. Bleiglanz lässt sich leicht elektrolysiren unter Anwendung einer koncentrirten Bleinitratlösung, der Gehalt an Silber bleibt mit elementarem Schwefel an der Anode zurück. Bei geringer Stromdichte wird der letztere kaum oxydirt. Von der Elektrolyse geschwefelter Kupfererze ging auch Marchese aus (D.R.P. 22 429 2. 5. 1882). Es traten aber bei der Erzelektrolyse in verstärktem Masse die Schwierigkeiten auf, welche bei der elektrolytischen Verarbeitung von Kupfersteinen namhaft gemacht worden sind.

Die elektrolytische Gewinnung des Quecksilbers aus seinen Erzen hat vielleicht einige Aussicht auf Erfolg, während die sonst in Vorschlag gebrachten Methoden auf nassem Wege (vrgl. Quecksilber) nicht haben Fuss fassen können. Unter Mitwirkung des elektrischen Stromes wird der Zinnober, bei Anwendung von Kochsalzlösung oder verdünnter Salzsäure, leicht an der Anode zersetzt und Quecksilber an der Kathode abgeschieden (vrgl. Quecksilberproben). Die Uebertragung dieser Methode auf den Grossbetrieb scheint desshalb für manche Fälle aussichtreich, weil bei der etwa 1 Volt betragenden Spannung am Bade der Kohlenverbrauch für 1 kg Quecksilber in der Stunde nach der bekannten Formel (Atomgew. Hg = 199,8):

$$\frac{1 \text{ Volt} \times 266{,}5 \text{ Amp.}}{650 \text{ V. C.} \times 0{,}75} = 0{,}54 \text{ HP} \times 2 = 1{,}08 \text{ kg Kohlen}$$

beträgt, während er sich bei den trockenen Processen auf das zehnfache und meist noch weit höher stellt. Ausserdem würden voraussichtlich die Quecksilberverluste bedeutend herabgemindert und die gesundheitschädigende Wirkung der Quecksilberdämpfe bei den Destillationsprocessen gänzlich vermieden werden; endlich scheidet sich das Quecksilber tropfenförmig ab und lässt sich leicht sammeln.

Die elektrolytische Metallgewinnung aus dem Schmelzflusse ist unter Aluminium abgehandelt worden.

Eisen.

Geschichtliches. In der Schilderung, welche Hesiod von den verschiedenen Zeitaltern, die über das Menschengeschlecht dahingegangen sind, entwirft, folgt dem goldenen das silberne, diesem das eherne, darauf das Zeitalter der Heroen und endlich das eiserne. Lange Zeit hat man in dieser Reihenfolge auch die der Entdeckung und Benutzung der Metalle finden zu sollen geglaubt, und was das eherne und das eiserne Zeitalter betrifft, so sind heute noch weite Kreise der Ansicht, dass eine Bronzezeit der Eisenzeit vorausgegangen, dass die Kenntniss und Benutzung der Bronze ungleich älter sei, als die des Eisens. Mit grosser Hartnäckigkeit halten sie an einer Dreitheilung des Kulturganges der Menschheit in Stein-, Bronze- und Eisenzeit fest, obgleich sehr triftige Gründe höchstens eine Zweitheilung in Stein- und Metallzeit gestatten, ja für manche Völker selbst diese Theilung unwahrscheinlich machen. Es kann nicht unsere Aufgabe sein, hier in diese archäologische Streitfrage einzutreten, aber einige Gründe anzuführen, die für ein höheres Alter des Eisens sprechen, als es vielfach angenommen wird, sei uns doch erlaubt.

Als Stütze für die althergebrachte Meinung des höheren Alters gelten die zahlreichen Bronzefunde in sehr alten Kulturschichten, in denen das Eisen fehlt oder richtiger zu fehlen scheint. Dieser Mangel an Eisenfunden hat unter den Alterthumsforschern die irrthümliche Ansicht entstehen lassen und befestigt, dass die Darstellung des Eisens aus seinen Erzen eine viel schwierigere und mehr Kunstfertigkeit erfordernde Arbeit sei, als die Erzeugung der Bronze. Jeder Sachverständige sieht aber ein, dass gerade das Umgekehrte der Fall ist. Denn während durch einfache Reduktion in einem kräftigen Holzkohlenfeuer sofort ein weiches, festes Schmiedeeisen sowie Stahl erzeugt werden kann, erfordert die Herstellung der Bronze zuerst die Gewinnung zweier Metalle, des Kupfers und des Zinnes, von denen wenigstens die des ersteren aus seinen Erzen erheblich grössere Schwierigkeiten bietet, als die Reduktion der Eisenerze in Rennfeuern. Dazu kommt, dass das Zinn ein verhältnissmässig seltenes Metall ist und in den alten, um das Mittelmeer gelegenen Kulturländern nicht vorkommt, sondern auf dem Handelswege von weit her bezogen werden musste. Ferner müssen die beiden Metalle zusammengeschmolzen werden, wozu feuerfeste Gefässe gehören, sowie Gussformen, um der Legirung die gewünschte Gestalt zu geben, während zur Formgebung des glühenden Eisens und Stahls allenfalls ein Stein als Ambos und ein anderer als Hammer genügt.

Da nun überdies die Eisenerze eine ungleich weitere Verbreitung haben als die Kupfer- und Zinnerze, so wird es jeder hüttenmännische Sachverständige für wahrscheinlicher halten, dass die Gewinnung des Eisens dem Menschen ebenso frühzeitig bekannt war wie die des Kupfers, oder, da dieses immerhin an einigen Fundpunkten in gediegenem Zustande vorkommt, mindestens früher als die Herstellung der Bronze.

Der oben angeführte Grund, das Fehlen von Eisenfunden, ist ebenso wenig stichhaltig, wie die angebliche Schwierigkeit der Eisengewinnung. In Folge der grossen Oxydationsfähigkeit des Eisens musste dasselbe in nasser Erde verhältnissmässig rasch in unscheinbaren Rost verwandelt werden, wogegen die Kupferlegirung erhalten blieb und dem Finder durch ihr Gewicht wie durch ihre grüne Farbe auffällig wurde. Während er diese sorgfältig verwahrte, warf er ein Stück rostigen Eisens seiner Werthlosigkeit und Unscheinbarkeit wegen bei Seite. Seitdem man neuerdings gelernt hat, auch auf die unscheinbarsten rostzerfressenen Eisenfunde zu achten, hat sich ihre Zahl in überraschender Weise gemehrt; ja sie kommen

sogar mit Steingeräthen vor, denen man anstandslos ein höheres Alter zuerkennt als der Bronze.

Ueber die Darstellungsweise des Eisens im Alterthume berichten dessen Schriftsteller nichts; nur soviel ergiebt sich aus ihnen, dass man Schmiedeeisen und gehärteten Stahl kannte; nichtgehärteten verstand man vom Schmiedeeisen nicht zu unterscheiden. Roheisen war den Alten nicht bekannt; nur eine einzige Stelle des Aristoteles berichtet von den Chalybern, dass sie Eisen erzeugten, welches wie Wasser fliesse. Die verschiedenen Qualitäten wurden nur nach der Herkunft unterschieden. „Es giebt viele Arten von Eisen“, sagt Plinius; „dem serischen gebührt unter allen der Preis; dann kommt das parthische. Auch das Eisen von Celtiberien und Cantabrien und das Norische wird sehr geschätzt.“

Fehlen uns auch schriftliche Nachrichten über die Eisenhüttenprocesse der Alten, so sind wir doch in der Lage, mit eigenen Augen von der Art ihres Betriebes uns Kenntniss zu verschaffen. Sehr zahlreich sind die Schlackenhalden und Hüttenstätten der Kelten in Berry, in der Eifel, in Luxemburg u. s. w., der Römer im Forest of Dean, in Sussex, Süd-Wales, Belgien, den Rheinlanden, in Kärnthen, Siebenbürgen u. s. f.

Die ältesten Einrichtungen sind die Windöfen, einfache Gruben, wie man sie am Erzberge in Kärnthen und in Belgien aufgedeckt hat. Schächte von 3 Fuss Tiefe und 4 Fuss Weite sind in den Berg gegraben und mit feuerfestem Thon ausgefüttert; nach der Thalseite hin besitzen sie am Fusse einen Kanal, der die durch natürlichen Zug angesaugte Verbrennungsluft zuführt.

Einen bedeutenden Fortschritt bezeichnen schon die ebenfalls am Erzberg blosgelegten, nahe bei den Windöfen befindlichen Stücköfen, deren 5 bis 6 Fuss hohe und 3 bis 4 Fuss weite Schächte am Boden 3 bis 4 Oeffnungen mit Formen aus gebranntem Thon zeigen; sie wurden mit Hand- oder Tretblasebälgen betrieben.

Die Einrichtung dieser Oefen sowohl wie die Schlacken beweisen, dass hier der Rennprocess ausgeführt wurde, ein Process, welcher aus reichen Erzen unmittelbar schmiedbares Eisen lieferte und bis weit ins Mittelalter hinein allgemein angewandt wurde. Jahrtausende hatte also das Eisenhüttenwesen keine Fortschritte gemacht.

Den Deutschen war es vorbehalten, den Grund zum heutigen Verfahren zu legen durch Uebergang zur mittelbaren Darstellung des Schmiedeeisens und durch Erfindung der Eisengiesserei. Diese Aenderung des Verfahrens war jedenfalls eine unabsichtliche, eine erzwungene, eine Folge der Benutzung von Elementarkräften zum Betriebe der Gebläse.

Die Verwendung von Wasserrädern war im Mittelalter nicht neu; denn schon zur Zeit Cäsars betrieb man Mühlen mit ihrer Hilfe. Trotzdem begann der Betrieb der Gebläse durch Wasserkraft erst im 13. Jahrhundert sich einzubürgern. So auffällig dies erscheint, so leicht lässt es sich erklären. Die Eisenhüttenleute mussten, um die Vortheile der Elementarkraft geniessen zu können, mit ihrer ganzen bisherigen Betriebsweise brechen, mussten ihre Hütten aufgeben und neue anlegen. Während bisher die Verhüttung der Erze auf den Bergen, mitten in den Wäldern und am Fundorte selbst erfolgte, erforderte die Anwendung der Wasserkraft ein Herabsteigen in die Thäler. Der ersparten Menschenarbeit für den Antrieb der Bälge standen die bei der Mangelhaftigkeit der damaligen Verkehrsmittel gewiss nicht unbeträchtlichen Kosten für den weiten Transport der Schmelzmaterialien gegenüber, so dass es nicht zu verwundern ist, wenn man mit grossen Bedenken an die Benützung der Wasserkraft für den Betrieb der Schmelzöfen ging und sich erst dann dazu entschloss, als der wachsende Verbrauch des Eisens dies erzwang.

Die grössere Betriebskraft gestattete die Vergrösserung, besonders die Erhöhung der Oefen; höhere Oefen nützten den Brennstoff besser aus; die Temperatur stieg; die Kohlung des Eisens wurde eine vollkommene, und an Stelle eines Klumpens schmiedbaren Eisens füllte flüssiges Eisen, Roheisen, den Herd.

Im Gegensatz zu dem der Chalyber, die in ihren kleinen Oefen nur weisses Eisen erhielten, war das von den Deutschen erzeugte Roheisen grau, weich, wenig spröde und leicht bearbeitbar; seine Verwendbarkeit zur Giesserei, deren Technik ja eine uralte und in Anwendung auf die Bronze hoch vervollkommnete war, wurde sehr bald erkannt.

Erst mit dem Beginn der Roheisendarstellung kann die Kindheit des Eisenhüttenwesens als abgeschlossen betrachtet werden.

Die ersten Spuren der Roheisendarstellung in sogenannten Blauöfen von etwa 3½ m Höhe und mit geschlossener Brust finden sich im Anfange des 13. Jahrhunderts in Franken und im Siegerlande; 50 Jahre später erscheinen in Folge aber-

maliger Erhöhung auf 5 bis 6 m und Einführung der offenen Brust im Elsass die ersten wirklichen Hochöfen, die sich rasch nach dem Main, der Eifel, der Champagne, Burgund und den Niederlanden ausbreiteten. Um 1475 führte Richard, Herzog von Glocester, ein Bruder Eduards IV., die Hochofenindustrie im Forest of Dean in Glocestershire ein und gegen Ende des 15. oder Anfang des 16. Jahrhunderts wurde am Harz durch einen Sauerländer das erste Gusseisen dargestellt. In dem durch seine Eisenindustrie schon bei den Römern berühmten Kärnthen fand der neue Betrieb erst 1567 Eingang; denn die dortigen Erze eignen sich nicht gut zur Graueisenerzeugung. In Schlesien wurde der erste Hochofen 1718 zu Poremba errichtet. Um 1345 stand die Erzeugung von Gusswaaren bei Namur schon in hoher Blüthe; 1370 sollen gegossene eiserne Kanonen in Franken oder Thüringen hergestellt worden sein, während in England solche erst 1547 vorkommen. Johann V., Graf von Siegen, sandte 1508 seinem Schwiegersohne, dem Grafen von Waldeck eiserne Oefen zur Aussteuer und Graf Wilhelm liess 1521 solche dem Pfalzgrafen für das Heidelberger Schloss giessen.

Trotz seiner grossen Vorzüge, war der Hochofenbetrieb nicht im Stande, den Rennprocess vollständig zu verdrängen; denn nachweislich wurde derselbe im 17. Jahrhundert im Dillenburgischen noch vereinzelt ausgeführt und besteht auch gegenwärtig noch an einzelnen Orten in Europa, z. B. in Siebenbürgen.

Der Schmiedeeisenbereitung dienten überall Frischfeuer, welche sich unmittelbar, sowohl der Form als dem Betriebe nach, aus den Rennfeuern entwickelt haben.

In den nächsten fünfhundert Jahren (vom 13. bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts) machte das Eisenhüttenwesen nur wenige technische Fortschritte; sie beschränken sich auf einige Verbesserungen an den Gebläsen. Die ledernen Bälge wurden vielerorts durch die 1550 erfundenen hölzernen verdrängt, beide Arten aber blieben bis ins 18. Jahrhundert allgemein in Gebrauch; denn das Cylindergebläse mit eisernem Cylinder findet erst 1760 Anwendung, in welchem Jahre es durch Smeaton auf der Carronhütte in Schottland gleichzeitig mit Koks als Brennmaterial eingeführt wurde. Als seine Vorläufer sind die in Schweden erfundenen hölzernen Kastengebläse anzusehen, nicht aber die kleinen Cylindergebläse, welche nach Hero von Alexandrien schon 120 v. Chr. zum Betriebe von Orgeln verwendet wurden.

Die zeitlich zusammenfallenden Fortschritte: Einführung der eisernen Cylindergebläse, Anwendung der Dampfkraft und der mineralischen Brennstoffe anstatt der Holzkohle kennzeichnen den Eintritt der letzten Entwicklungsperiode des Eisenhüttengewerbes.

Die Abnahme der Wälder bedrohte schon seit Jahrhunderten das deutsche Eisenhüttenwesen in seinem Bestande, so dass die Behörden sich gezwungen sahen, um beide zu erhalten, die Eisenerzeugung einzuschränken. Die Churbriefe für die Corporationen der Eisen- bezw. Stahlmassenbläser und Hammerschmiede aus den Jahren 1516—1731 setzen für die einzelnen Werke die Zahl der Hüttentage auf $^1/_3$ bis $^2/_5$ des Jahres fest; in der übrigen Zeit mussten die Werke kalt liegen. So viel Interesse es auch bieten würde, die Einrichtung der auf dem Gebiete der Eisenindustrie des Bergischen Landes und der Grafschaft Mark thätigen Körperschaften, die Art ihres Betriebes, die behördliche Fürsorge für Aufrechterhaltung des Preises, der Löhne und der vorgeschriebenen Erzeugungsmenge näher zu betrachten, so gestattet doch die Beschränktheit des Raumes nicht, weiter darauf einzugehen.

In England, wo die Verhältnisse ganz ähnlich lagen, gelang es zuerst, die Holzkohle durch fossilen Brennstoff zu ersetzen und die bei der Anwendung von Steinkohle auftretenden Schwierigkeiten durch die Verkokung zu überwinden. 1740 wurde der erste regelmässige Kokshochofenbetrieb zu Coalbrokedale in Shropshire eingerichtet.

Die Dichtigkeit des neuen Brennstoffes führte zu abermaliger Erhöhung der Oefen, erforderte aber auch stärker gepressten Wind, und wurde so der Anlass zu der oben erwähnten Verbesserung der Gebläse. Die gleichzeitige Erfindung einer verbesserten Dampfmaschine durch James Watt (1769) rief auf dem gesammten Gebiete der Technik eine Umwälzung hervor, wie keine andere vorher und gab dem Eisenhüttenwesen, einerseits durch Unabhängigmachung desselben von den Wasserkräften, andererseits durch Vermehrung des Bedarfs an Eisen einen ungeahnten Aufschwung.

Die deutschen Hütten zögerten länger mit der Einführung des Koksbetriebes. Den Anfang machte man in Sulzbach bei Saarbrücken 1765—1767, liess es aber bei den, wenn auch gelungenen, Versuchen bewenden. Ebenso wenig führten die

1777 in Niederschlesien und 1789 in Malapane angestellten Versuche zur dauernden Anwendung mineralischen Brennstoffes. Der erste eigentliche Kokshochofen, welcher von vornherein für die ausschliessliche Verwendung von Koks bestimmt und dementsprechend eingerichtet war, kam 1796 in Gleiwitz in regelmässigen Betrieb. Im Siegerlande, wo die Metallhütten zu Anfang des 19. Jahrhunderts Koks allgemein in Benutzung nahmen, wo auch die Kupolöfen zur selben Zeit damit betrieben wurden, gelangte er doch erst 1856 zur Anwendung auch in den Hochöfen.

Höchst bemerkenswerth ist die örtliche Verschiebung, welche die allgemeine Einführung des Koks im Eisenhüttenwesen Westdeutschlands zur Folge hatte, eine Verschiebung, welche die durch die Benützung der Wasserkräfte verursachte weit übertrifft. Während Ernst Moritz Arndt noch zu Anfang dieses Jahrhunderts das südliche Westfalen, die Gegend an der Lenne, Volme und Ennepe im Sinne hat, wenn er singt „ist's, wo der Märker Eisen reckt?“, so ist seit den dreissiger oder vierziger Jahren der Schwerpunkt des Eisenhüttengewerbes vollständig nach dem Norden der Grafschaft Mark und ins nördliche Rheinland, in das eigentliche Kohlenrevier gerückt.

Um die Geschichte der Roheisendarstellung gleich zu Ende zu führen, sei noch die letzte bahnbrechende Erfindung, die Erhitzung des Gebläsewindes erwähnt. Während Neilson in England dieselbe durch Mischen der Gebläseluft mit den heissen Verbrennungsgasen einer Steinkohlenfeuerung vergeblich zu erreichen strebte, hatte der Leiter eines deutschen Hüttenwerkes, Faber de Faur in Wasseralfingen durch Verwendung des Gichtgases zum Heizen eiserner Röhren, die der Wind durchstreichen musste, den richtigen Weg gezeigt. Jahrzehnte lang haben die aus dem einfachen Wasseralfinger Winderhitzer hervorgegangenen eisernen Apparate der Hüttenindustrie die grössten Dienste geleistet, bis sie schliesslich den immerfort steigenden Ansprüchen an die Windtemperatur zu genügen nicht mehr im Stande waren. Die Nothwendigkeit, die Gebläseluft weit über 550°, die äusserste Grenze der Leistungsfähigkeit von Eisenröhren, bis auf helle Glühhitze zu bringen, führte zur Konstruktion der neueren Vorrichtungen aus feuerfesten Steinen. Zwar trat schon 1860 Cowper mit seinen Apparaten vor die Oeffentlichkeit, aber die Mängel derselben waren noch zu gross, um ihre Anwendung allgemeiner werden zu lassen. Erst die durch Whitwell und später von Cowper selbst vorgenommenen Verbesserungen führten zur allmählichen Verdrängung der Röhrenapparate, und in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre sind alle auf der Höhe der Zeit stehenden Hütten, soweit es nicht schon früher geschehen, zu steinernen Winderhitzern übergegangen.

Auf dem Gebiete der Schmiedeeisenerzeugung endeten alle Versuche, die fossilen Brennstoffe im Frischherde zu verwenden, mit Misserfolgen hinsichtlich der Qualität. Zwar fanden Koksfeinfeuer in England mehrfach Anwendung; zur eigentlichen Frischarbeit blieben aber die Holzkohlen unentbehrlich. Die Erfindung, Schmiedeeisen in grosser Menge bei Verwendung von Steinkohlen und ohne Gebläse zu erzeugen, war desshalb ein so gewaltiger Fortschritt, dass eine abermalige Umwälzung in der Produktionsweise die Folge sein musste. 1784 erhielt Cort sein erstes Patent auf ein Verfahren zur Schmiedeeisendarstellung im Flammofen mit Steinkohlenfeuerung. Wenn sich auch seine daran geknüpften weitgehenden Hoffnungen nicht erfüllten, so hat sich doch der Weg des Puddelns und des Auswalzens der Luppen unter Kaliberwalzen (eine ihm schon 1783 patentirte Erfindung) als durchaus gangbar erwiesen. Weite Verbreitung fand der Process erst dann, als Rogers 1818 dem Ofen eiserne Herdplatten und Hall den Schlackenherd gegeben hatte. Die Behauptung Corts, dass auch Stahl im Puddelofen hergestellt werden könne, bewahrheitete sich nicht. Denn zahlreiche und an den verschiedensten Orten angestellte Versuche, wie z. B. zu Frantschach in Kärnthen (1835) und zu Wetter a. d. Ruhr (Kamp & Hestenberg 1839) waren ohne Erfolg. Erst Bremme und Lohage in Haspe und Hohenlimburg haben 1847 die zahlreichen entgegenstehenden Schwierigkeiten überwunden, so dass seit 1849 mehrere deutsche Werke Puddelstahl in regelrechtem Betrieb und in grossen Mengen darzustellen verstanden. Die Weltausstellung zu London 1851 zeigte den erstaunten Engländern, dass in Deutschland ein ihnen vollkommen neues und vorzügliches Material, verwendbar zu Schneidwerkzeugen, Feilen, Federn u. s. f. in grosser Menge erzeugt werde, während sie noch immer den Herdfrischprocess für unentbehrlich hielten.

Ein anderer Process zur Erzeugung von Stahl, das Cementiren, d. i. das Glühen weicher, reiner Schmiedeeisenstäbe in Holzkohle, war zwar seit Jahrhunderten schon bekannt (bereits Agricola beschrieb ihn 1556); in grössere Aufnahme hat

ihn aber erst Huntsman 1770 gebracht, welcher mit seiner Hilfe das reinste Rohmaterial zum Umschmelzen in Tiegeln erzeugte. Er legte damit den Grund zu dem Weltruhm des englischen Werkzeuggussstahls, der freilich heute in gleicher Güte auch anderwärts dargestellt wird.

1810 führte Friedrich Krupp diesen Process auf seinem kleinen Hammer bei Essen ein, und sein Sohn Alfred entwickelte ihn zu solcher Vollkommenheit, dass er Tiegelstahlblöcke von nirgends sonst erreichter Grösse und zu Verwendungszwecken herstellte, an welche nur zu denken bis dahin niemand für möglich gehalten hatte. Dem rastlosen Streben des technischen Leiters der Gussstahlfabrik in Bochum, Jakob Mayer, gelang es dann in den fünfziger Jahren auch die Aufgabe des Giessens von Formstücken aus Stahl zu lösen.

So wichtig Huntsmans Erfindung der Darstellung von flüssigem schmiedbaren Eisen, des ersten Flusseisens, für gewisse Zwecke auch ist, so konnte sie der Kostspieligkeit der Ausführung wegen doch nur auf besonders werthvolles Material Anwendung finden. Es ist deshalb leicht begreiflich, dass von mehreren Seiten wiederholte Versuche vorgenommen wurden, dasselbe Ziel im Flammofen zu erreichen und so einen Process zu schaffen, der sich zum Tiegelschmelzen etwa verhielte wie das Puddeln zum Herdfrischen. Alle diese Versuche scheiterten an der Unzulänglichkeit der Feuerungsmethode. Es wollte weder mit gewöhnlichen Rostfeuerungen und festen Brennstoffen noch mit Gasfeuerungen gelingen, Temperaturen zu erzeugen, in denen grössere Mengen schmiedbaren Eisens schmolzen oder flüssig zu erhalten waren. Erst nachdem Siemens 1852 durch Benützung der abziehenden Feuergase zur Vorwärmung von Brenngas und Luft in Wärmespeichern die Feuerungstechnik auf eine höhere Stufe gehoben, hatten auch die Brüder Martin in Sireuil 1858 mit ihren Bestrebungen, die Flusseisenerzeugung auf dem Herde eines Flammofens vorzunehmen, Erfolg.

Unterdess war ein anderes, durchaus eigenartiges und die ganze hüttenmännische Welt zum Erstaunen bringendes neues Umwandlungsverfahren von Roheisen in schmiedbares Eisen bekannt geworden, das durch seine Billigkeit und die Schnelligkeit des Verlaufes alles bisher dagewesene weit übertraf, das Verfahren, flüssiges Roheisen durch Einblasen von Wind zu entkohlen. 1855 führte Bessemer diese Erfindung den Hüttenleuten Englands vor, und nach wenig Jahren, die der Vervollkommnung (1856 erfand Mushet die Desoxydation des Erzeugnisses) gewidmet waren, begann es seinen Siegeszug durch die Welt. Die Schnelligkeit, mit der sich der Bessemerprocess verbreitete, war geeignet, ganze Eisenhüttenbezirke für die Existenz ihrer Industrie fürchten zu lassen; zum Glück für diese stellte sich aber bald heraus, dass nur aussergewöhnlich reines Roheisen für den Process geeignet ist und er somit nur für gewisse Gebiete, die aber dadurch ein bedeutendes Uebergewicht über andere erhielten, Bedeutung erlangen konnte. Deutschland war, seiner Armuth an phosphorfreien Erzen wegen, stark im Nachtheil und konnte sich nur durch Einfuhr phosphorarmen Eisens, die es leider England tributpflichtig machte, oder reiner Erze helfen.

Seit aber 1879 Thomas durch Erfindung des basischen Ofenfutters den Weg gezeigt hat, wie auch der Phosphor des Roheisens zu entfernen ist, hat unser Vaterland durch Ausbildung dieser Abart des Bessemerprocesses, den der Reichthum Luxemburgs und Lothringens an phosphorreichen Erzen als für unsere Industrie besonders geschaffen erscheinen lässt, seinen alten Rang unter den eisenerzeugenden Ländern nicht nur wiedergewonnen, sondern einen noch höheren erstiegen. Als letzter wesentlicher Fortschritt sei endlich die Uebertragung der basischen Ausfütterung auf den Martinofen erwähnt.

Chemie des Eisens. Chemisch reines Eisen findet in der Technik eine so seltene und untergeordnete Verwendung, dass es gar nicht in Betracht kommen kann. Alles technisch verwerthbare Eisen ist mit anderen Elementen, und zwar nicht blos mit Metallen, legirt. Der Begriff „Legirung“ muss hiernach weiter gefasst werden, als es sonst üblich ist. Die Darstellung chemisch reinen Eisens ist schwierig, ja man kann wohl sagen unmöglich; nahezu reines Eisen lässt sich auf drei Wegen gewinnen. Entweder kann man an sich schon sehr reines Eisen der oxydirenden Wirkung der Atmosphärilien aussetzen und dann einschmelzen, wobei der Sauerstoff des Rostes die Nebenbestandtheile oxydirt, aber leider nicht zu verhindern ist, dass das flüssige Metall Bestandtheile der Tiegelwand aufnimmt, oder man kann reines Eisenoxyd durch Reduktion mittels Wasserstoffes in Metall überführen, dass sich dann als eine Legirung mit dem Reduktions-

mittel ausweist. Schlägt man den dritten Weg, den der galvanischen Fällung ein, so enthält das Metall gleichfalls Gase und zwar nach Lenz bis zu 185 Volumina, wovon der grösste Theil Wasserstoff, der Rest Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf ist. Nur das nach der dritten Methode erzielte Metall findet zuweilen technische Verwendung als Ueberzug gestochener Kupferplatten, die es vermöge seiner grösseren Härte vor Abnützung schützen soll.

Legirtes Eisen. Das technisch verwerthete Eisen ist jederzeit legirt mit Kohlenstoff, Mangan, Silicium, meist auch mit Schwefel, Phosphor, Kupfer und nicht selten mit noch anderen Stoffen. Für die Beschaffenheit der Legirungen sind die drei erstgenannten Elemente bestimmend; im Vordergrunde steht von allen der Kohlenstoff, dessen Wirkung auf die Eigenschaften eine so tiefgehende ist, dass, solange man die chemische Natur des technisch verwertheten Eisens erforscht hat, der Kohlenstoffgehalt die Grundlage für die Benennung und Eintheilung der Eisenarten bildet.

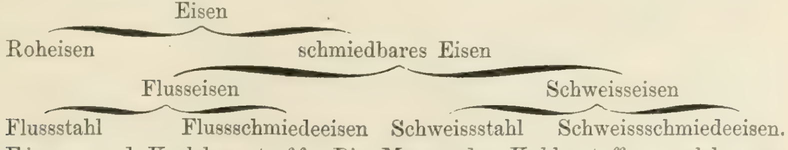
Eintheilung des Eisens. Nach dem Kohlenstoffgehalt theilt man das Eisen zunächst in zwei, auch durch ihre physikalischen Eigenschaften scharf unterschiedene Sorten, in Roheisen und in schmiedbares Eisen. Ersteres schmilzt in verhältnissmässig niedriger Temperatur (1050—1250°) und ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde; das letztere hat einen höher liegenden Schmelzpunkt (1400° und darüber) und ist auch in kaltem Zustande dehnbar. Die Menge des Kohlenstoffes überschreitet in ersterem 2,3 Proc. und bleibt in letzterem unter dieser Zahl.

Das schmiedbare Eisen zerfällt wieder in zwei durch ihre physikalischen Eigenschaften scharf charakterisirte Arten, von denen die erste härtbar ist, d. h. bei plötzlicher Abkühlung aus dem rothglühenden Zustande durch Eintauchen in eine Flüssigkeit härter wird, als wenn man sie langsam erkalten lässt, und Stahl genannt wird, während die zweite diese Eigenschaft nicht zeigt und den Namen Schmiedeeisen führt.

Die Härtbarkeit wird im Allgemeinen durch einen höheren Gehalt an Kohlenstoff bedingt; eine Grenzzahl lässt sich aber nicht angeben, weil es sehr schwierig festzustellen ist, ob Spuren von Härtbarkeit vorliegen oder nicht, und die Ansichten hierüber meist getheilt sind. Während von der einen Seite als Grenze 0,6 Proc. Kohlenstoff festgehalten wird, will die andere bis auf 0.2 Proc. herabgehen, ja vielfach von einer zahlenmässigen Feststellung überhaupt absehen.

Um die Grenze zwischen Roheisen und schmiedbarem Eisen herumliegende Legirungen finden so selten Anwendung, dass dem Techniker kaum Zweifel entstehen, ob er es mit dem einen oder dem andern zu thun hat, und wenn es doch der Fall sein sollte, so würden sie durch die Art der Herstellung gelöst. Ob aber in einem zweifelhaften Falle Stahl oder Schmiedeeisen vorliegt, wird meist nach subjektivem Ermessen entschieden werden.

Auf Grund des Vorhergehenden können wir folgenden Stammbaum aufstellen, in dem noch die Entstehungsweise des schmiedbaren Eisens als Eintheilungsgrund auftritt. Dasselbe wird theils in flüssigem, theils in festem, teigigem Zustande gewonnen, so dass wir noch Flusseisen und Schweisseisen unterscheiden müssen.



Eisen und Kohlenstoff. Die Menge des Kohlenstoffes, welche von reinem Eisen aufgenommen wird, schwankt zwischen 0 und 4.76 Proc.; grössere Mengen werden nur dann gelöst, wenn das Eisen gleichzeitig Mangan enthält.

Im flüssigen Eisen ist der Kohlenstoff einfach gelöst; im erstarrten Eisen tritt er aber noch in anderer Weise auf, als mechanischer Gemengtheil, als in freiem Zustande für sich bestehender Körper, aber wohl niemals allein, sondern immer neben legirtem Kohlenstoff, der erst durch chemische Reagentien, bei der Auflösung des Eisens in Säuren, zur Ausscheidung gelangt. Ersterer wird als graphitischer, letzterer als amorpher Kohlenstoff bezeichnet. Ist flüssiges Eisen mit Kohlenstoff übersättigt, so entlässt es besonders beim Ausströmen aus dem Hochofen, in dem es unter höherem Druck stand, den Ueberschuss, der dann in Folge seines geringeren specifischen Gewichts an die Oberfläche tritt und den sogen. Garschaum bildet. Der dem festen Eisen beigemengte Kohlenstoff wird

aber erst während des Erstarrens und Abkühlens ausgeschieden und bleibt desshalb zwischen den Eisenkrystallen eingelagert; er ist stets krystallisirt oder krystallinisch und heisst Graphit. Erhitzt man kohlenstoffreiches Eisen längere Zeit hoch, ohne es aber zum Schmelzen zu bringen, so scheidet es nochmals Kohlenstoff aus, der nicht krystallisirt und Temperkohle genannt wird. Schmilzt das Eisen, so lösen sich beide Arten des graphitischen Kohlenstoffs wieder in ihm auf. Eine gemeinsame Eigenschaft beider ist die Unlöslichkeit in kalten und heissen Säuren.

Wird mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen durch rasche Abkühlung plötzlich zum Erstarren gebracht, so bleibt erstere mit ihm legirt und ist im erstarrten Metall auch unter dem Mikroskop nicht als besonderer Körper zu erkennen. Das Eisen behält seine weisse Farbe und wird weisses Roheisen genannt im Gegensatz zu dem grauen, welches durch den eingelagerten Graphit dunklere, ja schwarze Farbe erhält. Dieser mit dem Eisen legirte Kohlenstoff zeigt auch nach der Abscheidung durch Auflösen des Eisens nie Krystallisation und verdankt diesem Umstande seine Benennung „amorpher“ Kohlenstoff. Ein Theil desselben ist überhaupt nicht für sich gewinnbar, sondern geht mit dem Eisen auch in kalter verdünnter Salzsäure in Lösung und entweicht z. T. als Kohlenwasserstoffgas; da er im gehärteten Stahle besonders stark auftritt, hat man ihm den Namen Härtungskohle gegeben. Der andere Theil des amorphen Kohlenstoffes wird beim Lösen des Eisens in kalter, verdünnter Salzsäure abgeschieden, aber nie rein, sondern stets in Verbindung mit Eisen, wahrscheinlich sogar als chemische Verbindung, als ein Eisencarbid und heisst danach Carbidkohle. In heisser verdünnter Salzsäure ist sie löslich. Dieses Carbid trennt sich durch Erhitzen unterhalb Weissglut (bei welcher es in Härtungskohle übergeht) von der Legirung, und bildet dann im erstarrten Eisen krystallisirte Körper, die in einer zumeist amorphen Eisenmasse eingebettet sind.

Wird flüssiges Roheisen rasch zum Erstarren und Erkalten gebracht, so bleibt der Kohlenstoff amorph; bei langsamem Abkühlen dagegen scheidet sich ein Theil desselben als Graphit aus und zwar um so mehr, je langsamer die Abkühlung erfolgt und je mehr Kohlenstoff das Eisen enthält. In schmiedbarem Eisen findet eine solche Graphitbildung nicht, höchstens dann statt, wenn nahezu 2,3 Proc. Kohlenstoff in ihm enthalten ist. Sind beide Arten, das graue Roheisen mit sichtbaren Graphitausscheidungen und das weisse, welches nur amorphen Kohlenstoff enthält, miteinander gemengt, so nennt man das Gemenge halbirtes Roheisen und zwar stark oder schwach halbirt, je nachdem ob der erstere oder der letztere Gemengtheil überwiegt. Aus dem weissen Roheisen kann durch andauerndes Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes um so mehr Temperkohle ausgeschieden werden, je höher sein Kohlenstoffgehalt ist. Das schmiedbare Eisen enthält im Wesentlichen nur amorphen Kohlenstoff und zwar im flüssigen Zustande nur als Härtungskohle. Je schneller die Abkühlung erfolgt, um so mehr bleibt es in diesem Zustande bestehen, doch ist neben der Schnelligkeit der Abkühlung auch die Menge des Kohlenstoffs von Einfluss. Mit dem Bestehenbleiben der Härtungskohle steht die Härtbarkeit des Eisens in Zusammenhang. Eisen mit wenig Kohlenstoff bildet auch bei rascher Abkühlung vorwiegend Carbidkohle, bleibt desshalb weich und ist Schmiedeeisen, im Gegensatz zu dem durch die Härtungskohle gehärteten Stahl.

Eisen und Silicium. Weder durch Kohlenstoff noch durch Eisen allein lässt sich Kieselsäure reduciren, wohl aber ist dies der Fall, wenn man sie mit Eisenoxyd und einem beträchtlichen Ueberschuss an Kohle erhitzt; das Silicium legirt sich dann mit dem Eisen. Auf solche Weise gelangt auch das Silicium in das Roheisen, in dem es jederzeit, wenn auch zuweilen nur in minimalen Mengen vorgefunden wird. Zwar lässt sich auch elementares Silicium in flüssigem, kohlenstoffhaltigem Eisen, anscheinend in jeder beliebigen Menge, lösen, doch wird in der Technik selbstverständlich von diesem Verfahren niemals Gebrauch gemacht.

Bei dem schmiedbaren Eisen ist in Folge der Herstellungsweise Silicium nur in Flusseisen zu erwarten; in dem Schweisseisen kann es nur in Form von Kieselsäure als Bestandtheil eingeschlossener Schlacke vorkommen.

Die Menge des Siliciums bewegt sich im Roheisen zwischen 0,1 und 3 Proc.; grössere Gehalte bis zu etwa 15 Proc. weist nur das absichtlich erzeugte Siliciumeisen auf. Im schmiedbaren Eisen wird es in der Regel nur in Spuren bis zu 0,1 Proc. gefunden; manche Flusseisensorten enthalten bis zu 0,5 Proc., und grössere Gehalte bis zu 1 Proc. (ausnahmsweise auch mehr) kommen nur im sogenannten Siliciumstahl vor.

Die Wirkung des Siliciums auf den im Roheisen gleichzeitig anwesenden Kohlenstoff ist höchst bemerkenswerth und wichtig; denn es veranlasst, falls die

Kohlenstoffmenge dafür überhaupt gross genug ist, die Ausscheidung von Graphit. Wir haben zwar oben gesehen, dass auch reines Kohlenstoffeisen Graphit ausscheiden kann; da solches aber in der Technik nicht erzeugt wird, so darf man sagen, dass die Graphitbildung allgemein auf den Einfluss des Siliciums zurückzuführen ist. Wie gering der Kohlenstoffgehalt sein darf, damit das Silicium noch Graphitausscheidung veranlassen könne, ist ebenso wenig festgestellt wie die kleinste erforderliche Siliciummenge. Wahrscheinlich liegt die untere Grenze des Kohlenstoffgehaltes über 1 Proc. Nach Turner genügten schon 0,19 Proc. Silicium, um aus einem Eisen mit 1,98 Proc. Kohlenstoff 19 Proc. desselben in graphitischer Form auszuscheiden. Nach eben demselben steigt die Menge des graphitischen Kohlenstoffes mit dem Siliciumgehalt bis zu 1,4 Proc. rasch an bis auf 74 Proc. des Gesammtkohlenstoffes, um dann allmählich wieder bis auf 62 Proc. zu fallen bei 9,8 Proc. Siliciumgehalt. Dass umgekehrt die Abnahme des Siliciums auch eine Abnahme des Graphites zur Folge hat, ist durch wiederholtes Umschmelzen von Roheisen erwiesen; bei gleichbleibendem Gesammtkohlenstoffgehalt nimmt der amorphe Kohlenstoff mit der Abnahme des Siliciums zu, so dass ein graues Roheisen allmählich zu weissem werden kann.

Eine fernere Wirkung des Siliciums ist die Verminderung des Gesammtkohlenstoffgehaltes, so dass nur in seltenen Fällen siliciumhaltiges Eisen das Kohlenstoffmaximum zeigt.

Eisen und Mangan. Das Manganmetall steht dem Eisen in chemischer Beziehung so nahe, dass man vornherein annehmen kann, es werde sich mit diesem in jedem Verhältniss legieren lassen, und das ist denn auch der Fall. Die Manganlegierungen bilden eine ununterbrochene Reihe von fast reinem Kohleneisen mit nur Spuren von Mangan bis zum Kohlenstoffmangan von nur äusserst geringem Eisengehalt.

Schmiedbares Eisen enthält Spuren bis 2 Proc. Mangan; eine Ausnahme bildet nur der sogenannte Manganstahl, dessen Gehalt auf 8—10 Proc. steigt. Im Roheisen bewegt sich der Mangangehalt zwischen sehr geringen Mengen und 4,5 Proc.; im Spiegeleisen steigt er von 5 bis auf 20 Proc. und im Manganeisen von mehr als 20 bis zu 85 Proc. im Eisenmangan.

Die Verwandtschaft des Mangans zum Kohlenstoff ist grösser als die des Eisens zu diesem; der höchste Kohlenstoffgehalt im Rohmangan scheint 7 Proc. zu sein. Diese Thatsache lässt den Schluss zu, dass manganhaltiges Eisen kohlenstoffreicher sein werde als manganfreies, der durch die Praxis, wenn auch nicht in allen Fällen, so doch im Allgemeinen bestätigt wird; denn manganreiche Roheisensorten enthalten meist über 4, vielfach 5 Proc. Kohlenstoff. Verhält sich das Mangan schon in der besprochenen Hinsicht gerade entgegengesetzt wie das Silicium, so ist dies noch mehr der Fall bezüglich der Art des Kohlenstoffes. Es wirkt auf Bindung desselben in amorphem Zustande und auf Festhaltung des amorphen Kohlenstoffes im Zustande der Härtungskohle; beim Erstarren kohlenstoffreichen Eisens hindert es in Folge dessen die Graphitbildung.

Eisen, Silicium und Mangan. Da im Roheisen fast ausnahmslos Silicium und Mangan gleichzeitig auftreten, so werden sich ihre Einflüsse, sofern nicht eines von beiden in zu geringer Menge zugegen ist, bekämpfen, und das führt, unter Mitwirkung der Abkühlungsverhältnisse, zu der eigenthümlichen Erscheinung, dass ein und dasselbe Roheisen je nach dem Willen des Technikers weiss oder grau werden kann. Stehen die Gehalte an beiden Bestandtheilen in solchem Verhältniss zu einander, dass sich ihre Einwirkungen gegenseitig aufheben, so wird durch rasche Abkühlung, die bekanntlich die Graphitausscheidung erschwert, die Wirkung des Mangans verstärkt; der Kohlenstoff bleibt im Eisen legirt; es wird weiss. Unterstützt man dagegen durch allmähliche Abkühlung den Einfluss des Siliciums, so scheidet sich Graphit aus und man erhält graues Roheisen. Ist die erstarrende Eisenmenge so gross, dass die abschreckende Wirkung der eisernen Gussform sich nicht bis in's Innere der ersteren erstrecken kann, so wird das Stück auf dem Bruche eine weisse Kruste und grauen Kern zeigen, die allmählich in einander verlaufen. Auf der Benutzung dieser Erscheinung beruht die Herstellung der Hartgusswaaren aus halbirtem Roheisen oder entsprechenden Eisenmischungen.

Da die Bedingungen für die Einführung grösserer Mengen Silicium und Mangan in das Eisen sehr verschieden sind und den Hochofenbetrieb vertheuern, so werden Legirungen mit höheren und mässigen Gehalten beider Stoffe, wie das Siliciummanganeisen (oft Silicospiegel genannt) und das halbirte Roheisen nur selten und für besondere Zwecke dargestellt. Ersteres enthält in der Regel

20 Proc. Mangan und 8—12 Proc. Silicium, letzteres 0.3—3 Proc. Mangan neben 0,6—2,5 Proc. Silicium.

Eisen und Phosphor. Phosphor verbindet sich mit Eisen zu Phosphiden verschiedener Zusammensetzung, von denen hauptsächlich Fe_3P interessirt, da der Phosphor aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gleichmässig im Eisen vertheilt, sondern ähnlich wie die Carbidkohle als Fe_3P abgeschieden ist, obwohl auch andere Phosphide nicht ausgeschlossen sind. Der Maximalgehalt an Phosphor ist zu 26 Proc. bestimmt worden. Auf die Menge und die Art des Kohlenstoffs im Eisen hat Phosphor keinen Einfluss.

Im Roheisen schwankt der Phosphorgehalt zwischen wenigen Hundertstelprocenten und 3 Proc. Von seiner Höhe hängt die Verwendbarkeit desselben für diesen oder jenen Zweck ab.

Im schmiedbaren Eisen soll der Phosphor nur in geringen Mengen (höchstens in einigen Zehntelprocenten) zugegen sein, da grössere Mengen die mechanischen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigen. Gewisse Sorten schmiedbaren Eisens (Flussschmiedeeisen und Flussstahl) vertragen nur sehr geringen Phosphorgehalt.

Da der in den Rohstoffen enthaltene Phosphor durch den Hochofenprocess vollständig in's Roheisen übergeführt wird, so fehlt er niemals in demselben. Durch Oxydation lässt er sich aus demselben entfernen, aber, weil leichter reduzirbar als Mangan und Silicium, erst nach diesen und kommt neben ihnen in allem schmiedbaren Eisen vor. Eine Beziehung zwischen den Mengen dieser drei Stoffe ist nicht aufzufinden.

Eisen und Schwefel. In der Natur kommen Verbindungen von Fe mit S als FeS_2 (Schwefelkies und Binarkies) und Fe_8S_9 (Magnetkies) vor; auf künstlichem Wege erhält man leicht FeS. Tritt zu Eisen, das mit Kohlenstoff gesättigt ist, wie z. B. Spiegeleisen, Schwefel, so scheidet er einen Theil desselben als Temperkohle aus, der Rest aber bleibt amorph gebunden. Schwefel befördert demnach die Bildung weissen Eisens, sofern es sich nicht um ein solches handelt, das mit Kohlenstoff gesättigt ist.

Kohlenstoff- und manganreiches Weisseisen (Spiegeleisen) enthält in der Regel nur äusserst geringe Mengen Schwefel (bis zu 0,04 Proc.); gewöhnliches Weisseisen pflegt etwas mehr, 0,05 bis zu 0,3 Proc. zu enthalten. Auch gute Sorten grauen Roheisens bleiben meist unter 0,1 Proc., aber geringere, besonders solche mit höherem Siliciumgehalt, deren Entstehungsbedingungen für die Abscheidung des Schwefels ungünstig sind, weisen 0,6, ja 1 und 1,4 Proc. Schwefel auf. Im schmiedbaren Eisen beeinträchtigt ein Gehalt von 0,1 Proc. (Flusseisen), ja 0,04 Proc. (Schweisseisen) die mechanischen Eigenschaften bis zur Unbrauchbarkeit, so dass man bestrebt ist, ihn möglichst unter 0,05 Proc. zu halten.

Kommen nun Phosphor und Schwefel, wie es Regel ist, zusammen im Eisen vor, so häufen sich die ungünstigen Eigenschaften derart, dass man alle Ursache hat, den Gesammtgehalt an beiden schädlichen Stoffen möglichst niedrig, im schmiedbaren Eisen beispielweise unter 0,15 Proc. zu halten.

Dem Mangan wird vielfach die Wirkung zugeschrieben, den ungünstigen Einfluss des Schwefels zu neutralisiren; richtiger ist es, zu sagen: Mangan ist im Stande, den Schwefel zum Teil aus dem Eisen auszuscheiden, so dass sich dessen Wirkung natürlich weniger bemerkbar macht. Ist neben viel Mangan eine beträchtliche Schwefelmenge vorhanden, so ist das Eisen genau so rothbrüchig, als ob kein Mangan zugegen wäre. Wird das Eisen aber geschmolzen, so vermindern sich die Gehalte beider Stoffe und der Rothbruch verschwindet. Es ist wahrscheinlich, dass das Mangan sich mit dem Schwefel verbindet, dass das Schwefelmangan in Eisen weniger leicht löslich ist als Schwefeleisen, und dass es in Folge dessen aussaigert oder als Wanzen (schorfähnliche Absonderungen) an die Oberfläche tritt. Letztere zeigen erheblich höheren Schwefelgehalt als das Muttereisen. Auf dieser Erscheinung beruht ein jetzt fast allgemein angewendetes Verfahren der Entschwefelung des für die Flusseisenerzeugung bestimmten flüssigen Roheisens.

Eisen und Arsen bezw. Antimon. Die natürlichen Eisenarsenide sowohl als die künstlichen haben wenig Interesse für den Hüttenmann. Im technisch verwertheten Eisen tritt das Arsen recht häufig, aber nur in sehr geringen Mengen auf und ist dann ohne bestimmteren Einfluss. In grösserer Menge verdrängt es, wie der Schwefel, den Kohlenstoff, und schädigt die mechanischen Eigenschaften des Metalles. Antimon, welches mit dem Eisen leicht Legirungen eingeht, hat dieselbe Wirkung wie Arsen, kommt aber viel seltener in den technischen Eisensorten vor.

Eisen und Kupfer legiren sich in vielfachen Verhältnissen mit einander

doch nimmt die Legirungsfähigkeit entschieden ab, sobald erhebliche Mengen Kohlenstoff zugegen sind. Die Ansicht, dass Kupfer das schmiedbare Eisen stark schädige, welche früher weit verbreitet war, ist durch neuere Versuche widerlegt worden; denn sowohl Choubley als Wasum fanden bei Kupfergehalten von nahezu 1 Proc. Kupfer das Eisen noch von guten Eigenschaften. Die Versuche des letzteren ergeben aber, dass der ungünstige Einfluss des Schwefels durch einen gleichzeitigen Kupfergehalt gesteigert wird. Die Vorzüge, welche man kupferhaltigen Stahlsorten nachgerühmt hat, werden von anderen Seiten bestritten.

Eisen und andere Metalle. Die Edelmetalle beeinflussen die Eigenschaften des Eisens so wenig, dass Legirungen derselben mit dem letzteren ohne jede Bedeutung sind. Zwar vereinigt sich das Eisen mit Gold und Platin leicht; ihres hohen Preises wegen werden solche Legirungen aber ebenso wenig hergestellt, wie die schwieriger zu erzeugenden mit Silber und Quecksilber.

Zinn wird in einigen Zehntelprocenten vom Eisen aufgenommen und verdirbt das schmiedbare Eisen vollständig. Von Interesse ist jedoch die Bildung einer äusserst dünnen Schicht einer Eisenzinnlegirung, wenn sauber gebeizte Bleche in geschmolzenes Zinn eingetaucht werden; sie ist die Ursache, dass bei Wiederholung dieses Verfahrens grössere Mengen Zinn an den Platten haften und einen gleichmässigen, glatten, durch geeignete Behandlung hohen Glanz annehmenden Ueberzug bilden (Weissblech).

Zink und Blei verhalten sich ähnlich und gestatten desshalb auf demselben einfachen Wege (durch Eintauchen) die Erzeugung verzinkter und verbleiter Bleche bezw. Drähte. Umgekehrt nimmt Zink, wenn es in flüssigem Zustande längere Zeit mit Eisen in Berührung bleibt, leicht mehrere Procente (3—4) von diesem auf und bildet eine Legirung von grauweisser Farbe, grossblätterigem Gefüge und höherer Härte als reines Zink, das sog. Hartzink, ein in der Verzinkerei fallendes lästiges Nebenerzeugniss, das nur zur Einführung des Eisens in Kupferlegirungen (Deltametall) Verwendung finden kann.

Häufiger kommen Legirungen des Eisens mit Wolfram und Chrom vor, als Stahle von besonderer Härte. Der Wolframgehalt pflegt zwischen 2 und 9, der Chromgehalt zwischen 0,25 und 1 Proc. zu schwanken. Chromstahle haben den besonderen Vorzug, auch ungehärtet zur Bearbeitung sehr harter Gegenstände gebraucht werden zu können. Titan ist zwar in Eisenerzen verbreitet, findet sich aber nur sehr selten in dem daraus erblasenen Roheisen und kaum in schmiedbarem Eisen, da es nur sehr schwer mit dem Metall sich legirt, sondern meistens in die Schlacke geht oder als Cyanstickstofftitan in den Ofensauen sich ansammelt.

Nickel und Kobalt legiren sich in allen Verhältnissen mit Eisen, da sie in chemischer Beziehung dem letzteren äusserst nahe stehen. In das Roheisen gelangt Nickel aus nickelhaltigen Erzen, wie z. B. aus Siegerländer Spateisenstein, das Kobalt, das jedoch viel seltener im Eisen angetroffen wird, auf demselben Wege. Da die Frischprocesse beide Metalle nicht entfernen, so bleiben sie auch in dem schmiedbaren Eisen. Die Menge beträgt zuweilen bis zu einem halben Procent. Interessant ist die Beobachtung Fleitmanns, dass Eisen in Dampfform in Nickel eindringen kann. Beim Glühen von Platten beider Metalle in einer Muffel zeigten die aus Nickel in sechs nacheinander vorgenommenen Ablösungen 5,31, 3,99, 2,44, 1,53, 1,00 und 0,89 Proc. Eisen, wogegen die Eisenplatten Nickel nicht aufgenommen hatten. Auf diese Erscheinung ist auch das feste Aneinanderheften verschweisster Eisen- und Nickelbleche zurückzuführen. Für die Verwendung zu Kriegsmaterial werden in jüngerer Zeit Eisennickellegirungen mit 4—5 Proc. Nickel dargestellt.

Aluminium legirt sich leicht und in beträchtlichen Mengen mit Eisen, wie das Ferroaluminium mit 10 Proc. Aluminium, welches von der Aluminiumfabrik Hemelingen in den Handel gebracht wird, beweist. Es verhält sich dem kohlenstoffhaltigen Eisen gegenüber ähnlich wie Silicium, indem es die Abscheidung des Graphites befördert und ähnlich wie Schwefel durch Verminderung des Gesammtkohlenstoffgehaltes. Am wichtigsten für die Technik ist die dichtmachende Wirkung des Aluminiums, da ein Zusatz von 0,02 Proc. genügt, gashaltiges Eisen sofort ruhig zu machen und frei von Blasen erstarren zu lassen. Ferner wirkt es, wie alle leicht oxydirbaren Bestandtheile des Eisens (Silicium, Mangan) reducirend auf gelöstes Eisenoxydul, entfernt so den schädlichen Sauerstoff, verschwindet aber gleichzeitig selbst wieder aus dem Metalle, da es als Thonerde in die Schlacke geht. Vor dem Silicium hat es in dieser Beziehung den Vorzug, die Eigenschaften des

Eisens nicht zu schädigen, vor dem Mangan den, sich viel leichter und gleichmässig im Bade zu vertheilen.

Eisen und Sauerstoff. Das Eisen bildet bekanntlich mehrere Oxydationsstufen und auch Hydroxyde. Die in der Natur vorkommenden gelangen weiter unten (bei den Eisenerzen) zur Besprechung; die nur künstlich herstellbaren sind ohne Interesse für den Techniker.

Beim Glühen von Eisen, wie es für die Formgebung vorgenommen wird, überzieht sich dasselbe mit einer Oxydschicht, die durch Ablöschen im Wasser oder durch mechanische Bearbeitung abgetrennt werden kann, schwachen Metallglanz besitzt, in hoher Temperatur schmelzbar und magnetisch ist. Sie lässt sich oft leicht in mehrere Schichten von verschiedener Zusammensetzung spalten; die äussere ist immer am reichsten, die innere am ärmsten an Sauerstoff, und alle stellen sich als Gemenge von Eisenoxyd mit -Oxydul dar. Eine feste Formel kommt diesem unter dem Namen Glühspan, Hammerschlag und Walzsinter bekannten Gemenge somit nicht zu; denn es zeigt alle möglichen Uebergänge vom reinen Oxyd bis zum metallischen Eisen.

Eine dieser Zwischenstufen von der Zusammensetzung $Fe_6 O_7$ kann allenfalls als eine feste Verbindung gelten; denn man erhält sie regelmässig wieder, wenn Eisencarbonat unter Luftabschluss so lange geglüht wird, bis gerade alle Kohlensäure ausgetrieben ist; ein Molekül der letzteren gibt ein Atom Sauerstoff ab und bildet Kohlenoxyd.

$$6 Fe CO_3 = Fe_6 O_7 + 5\ CO_2 + CO.$$

Man nennt diese Verbindung Glühoxydoxydul.

Ist Eisen von seinen leichter oxydirbaren Nebenbestandtheilen ganz oder doch fast ganz befreit, so kann es Sauerstoff aufnehmen; es ist aber noch nicht bestimmt, bis zu welchen Mengen; meist sind es nur Hundertstel-, selten Zehntelprocente. Befindet sich das Eisen in flüssigem Zustande, so können Zweifel bestehen, ob der Sauerstoff gleichmässig in dem Metalle gelöst oder an Eisen gebunden und als Oxydul vorhanden ist; wahrscheinlich ist das Letztere der Fall, wie aus der Beobachtung des Kleingefüges geschlossen wird. Ist der Sauerstoff aber von festem Eisen in sehr hohen Glühtemperaturen aufgenommen, so dürfte eine Bindung als Oxydul oder auch als Oxydoxydul vorliegen, welche Verbindungen zwischen den Eisentheilen (Körnern, Krystallen) eingelagert sind. Solches Eisen wird als verbrannt bezeichnet. Auf alle Fälle schädigt der Sauerstoff die mechanischen Eigenschaften des Eisens ganz erheblich, so bald seine Menge 0,1 Proc. erreicht.

Eisen und Wasserstoff. Zweifellos legirt sich Eisen gerade so wie Palladium mit Wasserstoff; wenigstens lässt sich das Vorkommen desselben in so grossen Mengen (248 Volumina) im galvanisch gefällten Eisen nicht anders erklären. Ob aber die nicht unbedeutenden Wasserstoffmengen im flüssigen und im erstarrten Eisen (abgesehen natürlich von dem, welches die Blasenräume des letzteren erfüllt) einfach gelöst, in unsichtbar kleinen Hohlräumen enthalten, zwischen den Eisenmolekülen eingeschlossen oder legirt sind, hat noch nicht entschieden werden können. Die Hohlräume im erstarrten Eisen (Roheisen, Flusseisenblöcke, Mannesmannröhren) sind mit einem Gasgemenge erfüllt, das aus 52—90 Proc. Wasserstoff, 9—48 Proc. Stickstoff und 0—4 Proc. Kohlenoxyd besteht. Aber auch das blasenfreie Eisen gibt Gase aus, wenn es durch schneidende Werkzeuge in feine Späne zertheilt wird, wie die Versuche von F. C. G. Müller u. a. dargethan haben. Ob die Verminderung der Biegungsfestigkeit in Säuren gebeizter Drähte durch Aufnahme nascirenden Wasserstoffs hervorgerufen wird, ist noch ungewiss; vielleicht ist sie eine Folge des Eindringens von Säure zwischen die Eisenmoleküle. — Manche fremden Bestandtheile begünstigen die Absorption von Wasserstoff durch flüssiges Eisen, wie der Gasreichthum manganhaltigen Roheisens beweist. Während aber dieses nicht im Stande ist, das Gas im Eisen auch beim Erstarren festzuhalten, thut dies Silicium und vielleicht auch Aluminium, wie ihre die Blasenbildung verhindernde Wirkung zeigt. Da der Gesammtgehalt an Wasserstoff durch Zusatz beider nicht abnimmt, darf man schliessen, dass sie das Entstehen einer Eisenwasserstofflegirung bewirken.

Eisen und Stickstoff. In Gestalt von Ammoniak wird Stickstoff von glühendem Eisen zwar in erheblichen Mengen aufgenommen, nicht aber in elementarem Zustande. Unterhalb Rothglühhitze können allerdings minimale Stickstoffmengen absorbirt werden, beeinflussen die Eigenschaften des Metalls aber nicht.

Eisen und Kohlenoxyd bezw. Kohlensäure. Beide in den Darstellungsprocessen der technischen Eisensorten in grossen Massen auftretenden Gase

werden zwar in geringen Mengen vom Eisen gelöst, sind aber ohne nachweisbare Wirkung auf dessen Beschaffenheit.

Die physikalischen Eigenschaften des Eisens. Die physikalischen Eigenschaften des Eisens haben für den Hüttenmann zum Theil nur wissenschaftliches, zum Theil aber ein sehr praktisches Interesse, da sie sowohl auf die Verwendbarkeit als auf die Bearbeitungsfähigkeit von bestimmendem Einflusse sind. Man fasst die letzteren häufig unter dem Namen Arbeitseigenschaften zusammen. Wir wollen die ersteren im Nachfolgenden nur kurz, die letzteren aber ihrer Wichtigkeit entsprechend eingehender behandeln.

Farbe. Das chemisch reine Eisen ist von lichtgrauer, etwas ins Bläuliche fallender Farbe. Durch Schmelzung erhalten, ist es fast silberweiss, nimmt aber durch Bearbeitung deutlicher den blauen Ton an. Der Glanz ist mässig, lässt sich aber durch Polieren steigern. Durch Aufnahme von Kohlenstoff wird die Farbe etwas dunkler bis rein grau, so lange derselbe 2 Proc. nicht übersteigt und nur amorph vorhanden ist. In grösserer Menge, wie im weissen Roheisen, ändert er aber die Farbe in rein weiss um. Ist ein Theil des Kohlenstoffes als Graphit ausgeschieden, so entsteht natürlich eine Mischfarbe zwischen dem Schwarz des Kohlenstoffes und dem Grau des Eisens, die mit der Menge des Graphites dunkler und dunkler wird bis zu schwarz (graues Roheisen). Silicium hat in den gewöhnlich vorhandenen Mengen keinen unmittelbaren Einfluss auf die Farbe; mittelbar wirkt es durch die Graphitbildung. Siliciumeisen mit mehr als 5 Proc. Silicium ist dagegen mehr gelb als weiss. Ebenso verhält es sich mit Mangan; denn Manganeisen ist grau und zeigt hervorragende Neigung bunt anzulaufen. Das so stark färbende Kupfer ist in den geringen im Eisen vorkommenden Mengen ohne Wirkung.

Krystallform und Gefüge. Die Neigung des Eisens zu krystallisiren ist so gross, dass es zur Krystallbildung nicht einmal flüssig zu sein braucht; schon ein teigiger Zustand genügt, um es krystallisirt erstarren zu lassen. Die Krystalle gehören dem regelmässigen System an, sind, wenn vollkommen ausgebildet (was übrigens selten, d. h. nur in Drusen der Fall ist), Oktaëder, Würfel oder Kombinationen beider. Bemerkenswerth ist die Neigung nur Krystallskelette (Tannenbaumkrystalle) zu bilden. Gewöhnlich hindern sich die Krystalle gegenseitig an ihrer Ausbildung, so dass der Bruch körnig erscheint. Die Gröbe des Kornes hängt theils von dem Kohlenstoffgehalt, theils von der Bearbeitung ab. Kohlenstoffreicheres[1]) Eisen ist von feinerem Korn als kohlenstoffärmeres, gehärtetes feinkörniger als langsam abgekühltes, da die plötzliche Abkühlung die Krystallbildung unterbricht. Kohlenstoffreiche gehärtete Stahle haben sammetartigen Bruch, so dass man sie für amorph ansehen könnte. Das Mikroskop lässt aber auch in ihnen noch das Korn erkennen; wirklich amorphes, technisch verwendetes Eisen gibt es nicht, abgesehen von demjenigen, welches die Räume zwischen den Krystallen erfüllt und das als die erstarrte Mutterlauge, aus der sich die Krystalle abschieden, anzusehen ist.

Von den übrigen Nebenbestandtheilen ist nur das Mangan von wesentlichem Einflusse auf die Krystallform; da es selbst Krystalle des rhombischen oder monoklinen Systems bildet, so wirkt es auch formändernd auf das Eisen ein. Manganreiches Roheisen zeigt blättrige Gestalten, Manganeisen säulenförmige Krystalle. Durch mechanische Bearbeitung wird das Korn des schmiedbaren Eisens verändert, in Schuppen, falls der Druck nur von einer Seite erfolgte, in Fäden (Sehnen), falls er von zwei Seiten einwirkte. Werden die Körner nach ihren Spaltungsflächen getrennt, so entsteht feineres Korn.

Specifisches Gewicht. Nach Broling ist das spec. Gewicht reinen Eisens 7,84, nach anderen 7,78; dasjenige des kohlenstoffhaltigen ist, so lange der Kohlenstoffgehalt den des Stahles nicht überschreitet und das Metall langsam abgekühlt wurde, von gleicher Höhe. Fand aber ein Abschrecken statt, mit welchem eine geringe Volumenvergrösserung verbunden ist, so sinkt es etwas und zwar um so mehr, je grössere Härte der Stahl annahm, also sowohl mit höherem Kohlenstoffgehalt als mit Zunahme der Temperatur, in welcher das Abschrecken stattfand. Beispielsweise sinkt das spec. Gewicht eines Stahles mit 0,53 Proc. Kohlenstoff, das im ungehärteten Zustande desselben 7,844 beträgt, beim Härten in Hellrothgluth auf 7,826, beim Härten in sprühender Weissgluth auf 7,818 und das eines 1,08 Proc. Kohlenstoff haltenden Stahles unter gleichen Umständen von 7,825 auf 7,769 bezw.

[1]) Hierunter soll im Folgenden immer an legirtem Kohlenstoff reicheres Eisen verstanden werden, da der Graphit als eingelagerter fremder Körper natürlich ohne jeden Einfluss ist.

7.690. Durch Anlassen verschwindet sowohl die Volumenvergrösserung als die Verminderung des spec. Gewichts wieder. — Weisses Roheisen hat das spec. Gewicht 7,55, graues 7,2. Dieser bedeutende Unterschied ist auf die Einlagerung des viel leichteren Graphites (spec. Gewicht 2,3) zurückzuführen.

Magnetismus. Eisen ist jederzeit passiv magnetisch und lässt sich auch aktiv magnetisch machen: bleibend ist der aktive Magnetismus aber nur im Stahl, während er im Schmiedeeisen wieder verschwindet. Durch Erwärmen auf 660° verliert auch Stahl denselben wieder.

Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme. Setzt man die Leitungsfähigkeit des Silbers für Elektricität = 1000, so beträgt die des reinen Eisens 163, nach anderen Angaben 144. Kohlenstoff, Silicium und Phosphor vermindern dieselbe etwas und zwar im Verhältniss zu der anwesenden Menge. Die Leitungsfähigkeit für Wärme ist (Silber = 1000) 119.

Specifische Wärme. Bei 0° ist dieselbe = 0,112 (nach Regnault 0,114) und steigt mit zunehmender Temperatur, aber weder proportional zu derselben noch nach einem bestimmten Gesetze, sondern sprungweise. Solche Sprünge liegen nach Pionchon besonders bei 700° und sind auf den Wärmeverbrauch zurückzuführen, mit welchem der Uebergang der Carbidkohle in Härtungskohle verbunden ist.

Ausdehnung durch die Wärme. Nach Fizeau ist der Ausdehnungskoefficient für 0—100° bei reinem Eisen 0,001208, bei technisch verwerthetem, annähernd reinem Eisen 0,001228. Auch er wächst in höherer Temperatur.

Schmelzpunkt. Nach Carnelley schmilzt reines Eisen bei 1804°, nach Pouillet bei 1550°, nach Daniell bei 1587°. Die Angaben weichen also recht bedeutend von einander ab. Da es leichter schmilzt als Platin, so dürfte, dessen Schmelzpunkt auf 1775° gesetzt, der des Eisens um 1650° oder etwas darüber liegen. Wie die Legirungen anderer Metalle, so schmelzen auch die des Eisens bei niedrigeren Temperaturen als das reine Metall und zwar um so früher, je grösser der Gehalt an fremden Stoffen ist. Den Schmelzpunkt des Stahles pflegt man auf ca. 1400° zu setzen; weisses Eisen wird schon bei 1000 bis 1075° verflüssigt, graues erst bei 1200 bis 1250°.

Diese höhere Schmelztemperatur des grauen Eisens erklärt sich leicht daraus, dass nur ein Theil seines Kohlenstoffgehaltes mit dem Eisen legirt, der andere aber als Graphit zugegen ist. Die Menge der mit dem Eisen legirten fremden Stoffe beträgt also weniger als im weissen Eisen. Bei der geringen Menge legirten Kohlenstoffes sollte man nun erwarten, dass der Schmelzpunkt so hoch wie der des Stahles oder höher läge. Da aber bei heller Glühhitze der Graphit vom Eisen wieder aufgenommen wird, so kommt eine kohlenstoffreichere Legirung als Stahl und von niedrigerem Schmelzpunkt zu Stande. Eisenlegirungen, die sehr grosse Mengen schwerschmelzbarer Stoffe enthalten (Manganeisen, Siliciumeisen), haben auch höher liegende Schmelzpunkte als gewöhnliches Roheisen. Von den sonstigen fremden Stoffen ist es besonders der Phosphor, welcher die Schmelztemperatur herabsetzt. — Dass in sehr hohen Temperaturen Eisen verdampft, wurde bereits erwähnt und lässt sich auch aus dem Auftreten der Eisenlinien im Bessemerspektrum schliessen.

Härte. Man hat zu unterscheiden zwischen der Härte, welche das aus flüssigem Zustande langsam erkaltete Eisen besitzt, der Naturhärte und derjenigen, welche durch Härten (plötzliches Abkühlen aus hellglühendem Zustande) erlangt wird. Die Naturhärte des reinen Eisens, das sich übrigens nicht härten lässt, ist 4,5 oder 5,5, je nachdem ob es durch Schmelzen oder durch galvanische Fällung erzeugt wurde. Die Ursache der grösseren Härte des letzteren ist wahrscheinlich sein krystallinischer Zustand. Kohleneisen besitzt höhere Naturhärte als reines Eisen; dieselbe ist abhängig von dem Gehalte an Härtungskohle und steigt proportional mit dieser. Daraus folgt, dass ein Eisen mit viel Härtungs- aber wenig Carbidkohle härter sein kann als ein anderes, dessen Gesammtkohlenstoffgehalt höher ist als der des ersten. Selbstverständlich kann nur der amorphe Kohlenstoff hierbei in Frage kommen, nicht aber auch der graphitische. — Wird schmiedbares Eisen hoch erhitzt, Roheisen geschmolzen, so geht aller Kohlenstoff in Härtungskohle über; durch plötzliche Abkühlung wird die Abscheidung als Carbidkohle bezw. als Graphit gehindert; er verbleibt im Zustande der Härtungskohle und härtet das Eisen. Auf diese Erscheinung gründet sich die Härtung des Stahles und die Erzeugung des Hartgusses.

Der Höchstgehalt an Härtungskohle, welchen das Eisen zurückhalten kann, beträgt 1,5—2 Proc.; ihre Menge wird von der Härtungstemperatur bestimmt, welche jedoch nicht für alle Eisensorten gleich hoch ist. Sie ist um so höher zu wählen, je niedriger der Kohlenstoffgehalt des Eisens ist. Für Stahl mit 1 Proc. Kohlenstoff

genügt Rothglut, für solchen von 0,6 Proc. muss sie schon Gelbglut erreichen. Der erreichbare Härtegrad ist der des Glases. Da Stahl in diesem glasharten Zustand seiner grossen Sprödigkeit wegen praktisch nicht verwendbar ist, muss ihm ein Theil seiner ursprünglichen Zähigkeit zurückgegeben werden durch Anlassen, d. h. durch Erhitzen und darauf folgendes allmähliches Abkühlen.

Da hierbei ein Theil der Härtungskohle wieder als Carbidkohle ausgeschieden wird, so nimmt auch die Härte wieder ab, um so mehr, je höher die Erhitzung getrieben wurde. Bei Rothglut wird die Wirkung des Härtens gänzlich wieder aufgehoben. — Die Wirkung des Härtens und Anlassens auf das Volumen und das spec. Gewicht ist bereits oben erwähnt worden.

Eine ähnliche Wirkung wie das Härten wird auch durch Bearbeitung des Eisens bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht; die Ursache ist aber eine andere, nämlich die Erzeugung von Spannungen in der verdichteten Oberfläche. Ausglühen beseitigt auch hier die erzielte Härte und Sprödigkeit. Was die übrigen mit dem Eisen legirten Stoffe anlangt, so wird durch ihre Anwesenheit im Allgemeinen die Naturhärte erhöht, jedoch nicht erheblich (ausgenommen durch Chrom und Wolfram), falls ihre Menge in den gewöhnlichen Grenzen bleibt. Erreicht dieselbe aber hohe Beträge, wie im Silicium- und Manganstahl, so ist auch die Härtesteigerung recht merklich. Von Chrom und Wolfram genügen schon geringe Gehalte, um die Härte des schmiedbaren Eisens auf die des gehärteten Kohlenstahls zu bringen. Wolframstahl mit 8 Proc. Wolfram ritzt sogar Glas.

Mangan und Schwefel wirken auch indirekt härtesteigernd, da sie im Roheisen die Graphitausscheidung erschweren. Die Härtbarkeit wird durch Chrom wenig gesteigert, durch Mangan, Silicium und Schwefel nicht beeinflusst, durch Phosphor und Wolfram um ein Geringes gemindert.

Festigkeit und Dehnbarkeit. Unter Festigkeit versteht man den Widerstand gegen die Trennung der Moleküle und misst sie durch die Bruchbelastung. Ehe der Bruch aber eintritt, erleiden die beanspruchten Körper bereits Formveränderungen, welche nach dem Aufhören der Belastung zum Theil wieder verschwinden, zum Theil bleibende sind. Die Belastung, unterhalb welcher diese Formveränderungen nur vorübergehende sind, nennt man die Elasticitätsgrenze; bei höherer Inanspruchnahme verschwinden sie nur zum Theil wieder. Dehnbarkeit ist die Fähigkeit eines Körpers, bleibende Formveränderungen anzunehmen; sie ist gross, wenn Elasticitätsgrenze und Bruchbelastung weit auseinander liegen, klein, wenn diese Werthe keinen grossen Unterschied zeigen. Man sagt dann, der Körper sei spröde. Die Formveränderungen unterhalb der Elasticitätsgrenze sind nahezu proportional der Belastung. Die bleibende Formveränderung äussert sich bei einem auf Zug (die Zugfestigkeit allein wird in der Regel bestimmt) beanspruchten Metallstab sowohl durch Verlängerung als durch auffällige Verminderung des Querschnitts an der Stelle, an welcher später der Bruch eintritt; erstere wird unter der Bezeichnung Dehnung angegeben, in Procenten der ursprünglichen Länge (in Deutschland gewöhnlich 200 mm), letztere unter dem Namen Contraction in Procenten des Anfangsquerschnittes.

Als Durchschnittswerthe kann man annehmen:

	Elasticitätsgrenze	Zugfestigkeit	
für reines Eisen	32 kg	62 kg	auf 1 qmm Querschnitt.
„ graues Roheisen (Gusseisen)	12 „	23 „	
„ Schmiedeeisen	15—21 „	30—48 „	
„ Stahl	33—50 „	50—80 „	

Die Festigkeit wächst im schmiedbaren Eisen mit dem Kohlenstoffgehalt, nach Wedding bis 2 Proc., nach Gatewood, Howe und Kerpely jedoch nur bis 1 Proc.

Ersterer fand bei	0,1—1,0 Proc.	Kohlenstoff	46—82	kg	Zerreissfestigkeit
„	1,0—1,2 „	„	70—42	„	„
Letzterer „	0,05—1,0 „	„	46—119	„	als obere Grenze
			35—63	„	als untere „
„	1,3 „	„	81	„	als obere „
			63	„	als untere „

Kerpely fand bei Martineisen von Terrenoire mit 0,15—1,05 Proc. Kohlenstoff die Elasticitätsgrenze 18—40 kg, die Festigkeit 36—86 kg.

Von sehr wesentlichem Einflusse ist die Art der Herstellung; Flusseisen ist fester und dehnbarer als Schweisseisen mit gleichem Kohlenstoffgehalte.

Schweissschmiedeeisen	30—36 kg	Zerreissfestigkeit
Flussschmiedeeisen	45—48 „	„

Schweissstahl	50 kg Zerreissfestigkeit
Flussstahl	60—80 „ „

Die Ursache dürfte in dem Schlackengehalt des Schweisseisens zu suchen sein.

Die mechanische Bearbeitung des erhitzten Eisens ist auf die Festigkeit von günstigem Einflusse; diese ist nach dem Wiedererkalten etwas höher als vor der Bearbeitung. So fand z. B. Brauns beim Ausschmieden von Flusseisenblöcken um 65—95 Proc. des ursprünglichen Querschnitts eine Zunahme von 48 auf 55 kg. Grösser ist der Zuwachs, welchen die Festigkeit durch Bearbeitung in kaltem Zustande erfährt, wie man beim Ausziehen von Tiegelflussstahl zu Drähten beobachten kann, welche 120, ja 200 kg Belastung auf 1 qmm aushalten.

Bedeutend ist die Festigkeitssteigerung durch Härten, wie nachstehende Zahlen beweisen:

	Kohlenstoffgehalt	Zugfestigkeit langsam abgekühlt	Zugfestigkeit abgeschreckt
Frischeisen	0,07 Proc.	31,5 kg	43,4 kg
Martineisen	0,15 „	46,8 „	50,4 „
Puddeleisen	0,20 „	32,9 „	48,5 „
Bessemereisen . . .	0,33 „	36,0 „	56,2 „
Martineisen	0,49 „	71,0 „	78,2 „
Tiegelstahl	0,69 „	96,1 „	76,6 „
„	1,22 „	65,5 „	137,00 „

Kleine Temperaturschwankungen sind ohne Einfluss auf die Festigkeit, ja bis zu 200 oder 300° steigt sie noch etwas, um dann zwischen 300—500° sehr rasch abzufallen und bei ca. 1100° auf 1—3 kg anzukommen.

Was die Einwirkung anderer Fremdkörper im Eisen anlangt, so hat sich ergeben, dass Silicium und Mangan, sofern ihre Gehalte sich in mässigen Grenzen bewegen, die Festigkeit steigern, dass Phosphor, Schwefel, Kupfer und Chrom ohne Einfluss auf dieselbe sind, Wolfram sie sehr bedeutend erhöht.

Nach Mrăzek hatte Schmiedeeisen mit 0,02 Proc. Kohlenstoff und

0,01 Proc. Silicium	— Elasticitätsgrenze	34 kg Zugfestigkeit
0,117 „ „	— „	44 kg „

nach Gautier Eisen mit

0,5 Proc. Mangan	27 kg Elasticitätsgrenze	54 kg Zugfestigkeit
2,2 „ „	49 „ „	89 „ „
7,2 „ „	— „ „	42 „ „
19,0 „ „	59 „ „	78 „ „
ferner Wolframstahl	— „ „	102—118 „ „

Die Dehnbarkeit spielt in der Technik des Eisens eine noch hervorragendere Rolle als die Festigkeit, da von ihr sowohl die Bearbeitungsfähigkeit des Metalles als die Sicherheit der Eisenconstructionen aller Art abhängt. Der Mangel an Dehnbarkeit, die Sprödigkeit, macht sich in manchen Eisensorten nur in gewissen Temperaturen geltend, und man nennt ihn desshalb Kaltbruch, wenn er in gewöhnlicher Temperatur, Blaubruch, wenn er bei etwa 300°, Rothbruch, wenn er in Glühhitze auftritt. Schmiedbarkeit bezeichnet die Bearbeitungsfähigkeit des Eisens durch Druck in erhitztem, Ziehbarkeit die in kaltem Zustande.

Während, wie wir oben gesehen, die Anwesenheit des Kohlenstoffes günstig auf die Festigkeit wirkt, nimmt mit dem Wachsen seiner Menge die Dehnbarkeit ab, wenn auch nicht gleichmässig. Sie fällt rasch bis 0,2 Proc., langsamer von 0,2 bis 0,5 Proc., von da an wieder schneller. So fand z. B. Howe

bei 0,1 Proc. Kohlenstoff die Dehnung zu 30 Proc. (obere), bis 6 Proc. (untere Grenze)
„ 0,8 „ „ „ „ „ 17,5 „ „ „ 1,5 „ „ „

Kerpely bestimmte an dem obenerwähnten Martinflusseisen

mit 0,15—1,05 Proc. Kohlenstoff die Dehnung abnehmend von 32,3—5,2 Proc.
„ 0,12—1,0 „ „ „ „ „ „ 31—27 „

Durch mechanische Bearbeitung in erhitztem Zustande wird die Dehnbarkeit etwas, in kaltem Zustande sehr erheblich herabgesetzt; ebenso wirkt das Härten. So zeigte schmiedbares Eisen mit 0,07—0,7 Proc. Kohlenstoff,

langsam abgekühlt	24—2 Proc. Dehnung
abgeschreckt	8—3 „ „

Der Einfluss der Temperatur äussert sich zunächst sehr ungünstig; denn das Minimum der Dehnbarkeit liegt bei etwa 300° (Blaubruch); sie steigt dann auf ein Maximum zwischen 400 und 500° und nimmt von da an wieder ab, um bei 1100° abermals einen ganz geringen Werth zu erreichen.

Hinsichtlich des Siliciums geht die allgemeine Meinung dahin, dass es in gewöhnlicher Temperatur Sprödigkeit verursache, vielleicht auch Rothbruch erzeuge, nach Müller aber haben 0,2—0.7 Proc. auf die Dehnbarkeit keinen Einfluss. Die Art der Einführung des Siliciums in das Eisen und der Zustand, in welchem es in letzterem verharrt (ob oxydirt oder elementar), sei von erheblichem Einflusse.

Mangan ist ohne wesentlichen Einfluss, so lange sein Gehalt 1.5 Proc. nicht übersteigt; 1,5—2,5 Proc. verursachen aber hohe Sprödigkeit. Dagegen steigern hohe Mangangehalte (7—22 Proc., Manganstahl) die Dehnbarkeit wieder auf annehmbare Höhe; nach plötzlichem Abschrecken ist die letztere Wirkung besonders deutlich.

Phosphor erscheint als der ärgste Feind der Dehnbarkeit, sowohl im Roheisen als im schmiedbaren Eisen, da er beide gegen Stoss und Schlag besonders empfindlich macht; er ruft ausgeprägten Kaltbruch hervor und gefährdet dadurch die Sicherheit aller Eisenkonstruktionen in hohem Maasse. Das meist zu Gusswaaren verwendete Roheisen enthält zwar zwischen 0.3 und 0.8 Proc.; für Waaren, an deren Zähigkeit hohe Anforderungen gestellt werden, darf aber nur Eisen mit möglichst wenig, nicht über 0,1 Proc. Phosphor verwendet werden. Phosphorreiches Eisen mit 1 Proc. Phosphor und mehr soll nur als Zusatz zu besserem zur Verwendung kommen.

Auf schmiedbares Eisen ist der schädigende Einfluss noch stärker als auf Roheisen; Schweisseisen kann aber etwas mehr vertragen als Flusseisen; denn wenn in ersterem auch der Bruch einer Sehne erfolgt, so pflanzt er sich doch nicht gleich durch den ganzen Querschnitt fort, wie es im Flusseisen der Fall ist. Immerhin darf in ersterem 0,4 Proc. Phosphor als obere Grenze betrachtet werden. Flusseisen darf, soll es noch als sicheres Material gelten, nicht mehr als 0.1 Proc., Werkzeugstahl höchstens 0.03 Proc. enthalten. Der ungünstige Einfluss des Phosphors wird noch erhöht, wenn gleichzeitig Kohlenstoff in mehr als sehr geringer Menge zugegen ist. Nachstehende von Ledebur mitgetheilte Beispiele mögen vorstehende Behauptungen belegen:

Frischeisen	mit	0,05	Proc.	Kohlenstoff	und	0,026	Proc.	Phosphor	hat	25.5	Proc.	Dehnung
Puddeleisen	„	0,07	„	„	„	0,09	„	..	nur	9.5	..	..
..	„	0.06	„	„	..	0.25	„	..	„	8,5	..	..
Schmiedeeisen	„	0,1—0,15	Proc.	„	„	0,03—0,06	„	..	hat	27.4	..	..
„	„	0.4—0.5	..	„	„	0.03—0.06	..	..	„	15,9	..	..
Stahl . .	„	0,7—0,8	„	„	„	0,03—0,06	„	..	„	5,0	..	..
„ . . .	„	1.3—1.4	..	„	..	0.03—0.06	..	..	..	2.5	..	..

Schwefel ruft in schmiedbarem Eisen Rothbruch hervor, d. h. er verhindert dessen Bearbeitung in Rothglut, besonders in dunkler. Schweisseisen ist gegen Schwefel so empfindlich, dass bereits 0.04 Proc. völlige Unbrauchbarkeit erzeugen. In Flusseisen kann, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan, 0.12 Proc. ohne Schaden zugegen sein; bei 0.16 Proc. ist es etwas, bei 0.20 Proc. stark rothbrüchig und bei 0,21 Proc. ganz unbrauchbar.

Arsen verhält sich wie Phosphor; bis 0,17 Proc. ist es unschädlich, darüber verursacht es Kaltbruch, Rothbruch dagegen nicht.

Dem Kupfer hat man früher nachgesagt, dass es ebenso Rothbruch hervorriefe wie Schwefel. Neuere Untersuchungen haben aber seine Unschädlichkeit dargethan; dagegen wird durch das freilich selten im Eisen vorkommende Nickel Rothbruch erzeugt. Chrom vermindert die Zähigkeit nur dann, wenn es mit erheblichen Mengen Kohlenstoff zusammentrifft. So zeigte sich z. B. Chromstahl mit 0,25—1,50 Proc. (um je 0,25 Proc. steigend) Chrom

bei	0,25	Proc. Kohlenstoffgehalt	sehr zähe
..	0.50	.. ..	zähe
„	0,75	„ „	spröde
„	0,90	„ „	sehr spröde.

Auch die Schmiedbarkeit wird durch das Chrom nicht beeinträchtigt.

Wolfram macht das schmiedbare Eisen sehr spröde und äusserst empfindlich gegen Stoss in gewöhnlicher Temperatur, gestattet aber selbst bei 10 Proc. noch das Schmieden.

Schweissbarkeit. Nur Metalle mit sehr hochliegendem Schmelzpunkte können, da die Knetbarkeit erst bei 1000° beginnt, durch Erhitzen beträchtlich weicher gemacht werden, als sie sonst sind: sie allein verharren ausreichend lange in knetbarem Zustande und gehen nicht plötzlich aus dem flüssigen in den starren über; sie gestatten somit eine Vereinigung getrennter Stücke unter Druck und ohne Bindemittel, lassen sich schweissen. Das Eisen besitzt diese vorzügliche Eigenschaft in hohem Maasse, und in um so höherem, je weniger leicht es schmilzt, je reiner

und weicher es an sich ist. Alle fremden Bestandtheile, welche den Schmelzpunkt herabsetzen, schädigen desshalb auch die Schweissbarkeit.

Stahl ist desshalb weniger schweissbar als Schmiedeeisen, harter Stahl unschweissbar. Viele Flusseisensorten können nicht geschweisst werden und erst durch die jüngeren Processe des Thomasirens und auf dem basischen Herde hat man wirklich gut schweissbares Flusseisen erzeugen gelernt. Der Grund liegt in der grösseren Reinheit gegenüber dem Bessemermetall oder dem auf saurem Herde erzeugten Martineisen.

Kohlenstoff in grösseren Mengen (unter 1 Proc.), Silicium (unter 0,10 Proc), Mangan, Arsen (unter 0,3 Proc.) erschweren, mehr als 1 Proc. Kohlenstoff, 0,1 Proc. Silicium, 0,3 Proc. Arsen und Wolfram hindern das Schweissen; Schwefel, Kupfer und Chrom sind ohne Einfluss, und nur Phosphor scheint die Schweissbarkeit zu erhöhen, wenigstens wird das allgemein angenommen; ein strenger Beweis ist für diese Ansicht aber noch nicht erbracht worden.

Die Prüfung des Eisens. I. Prüfung auf mechanischem Wege.

Die Absicht, welche uns zur Prüfung des Eisens nach verschiedenen Richtungen hin veranlasst, ist die, festzustellen:

welche Eigenschaften dasselbe augenblicklich besitzt;

ob es sich mehr oder weniger gut bearbeiten, d. h. in die dem Verwendungszwecke entsprechende Form bringen lässt;

welche Dauerhaftigkeit dasselbe im Betriebe zeigen wird.

Diese Fragen lassen sich z. Th. auf Grund der Kenntniss seiner chemischen Beschaffenheit beantworten, mit Sicherheit bei Roheisen, nicht immer sicher, oft gar nicht, bei schmiedbarem Eisen. Desshalb wird es in der Regel nötig, Letzteres auch auf mechanischem Wege zu untersuchen.

Die Eigenschaften des Eisens, welche seinen augenblicklichen Zustand charakterisiren und von denen auch die Dauerhaftigkeit im Betriebe abhängt, sind Festigkeit, Elasticität, Dehnbarkeit und Härte. Zur Beantwortung der Frage nach der Bearbeitungsfähigkeit prüft man sein Verhalten beim Schmieden (Strecken, Stauchen), Lochen, Biegen, Schweissen, Härten u. s. w.

Die in erster Reihe genannten mechanischen Eigenschaften lassen sich zahlenmässig feststellen, die letzteren nicht.

a. Prüfung der mechanischen Eigenschaften. Zur Ausführung dieser Prüfung bedarf man umfangreicher Vorrichtungen, mittels deren man Kräfte in ganz bestimmter Weise auf das Untersuchungsobjekt einwirken lassen kann; weil man sich in den weitaus meisten Fällen mit der Einwirkung von Zugkräften begnügt, d. h. die Probestücke zerreisst, so nennt man die Apparate Zerreissmaschinen, obgleich sich mit ihnen auch Druck-, Biege- und Scheerversuche vornehmen lassen. Wollte man ganze Gebrauchsstücke, z. B. Doppel-T-Träger, Schienen, Schwellen u. s. w. (Ganzproben) den Versuchen unterwerfen, so würden ganz ungeheure Kräfte dazu erforderlich sein; man muss sich desshalb in den meisten Fällen darauf beschränken, nur Theile solcher Gebrauchsstücke (Theilproben), die in Gestalt von Rund- und Flachstäben von ihnen abgetrennt sind, zu untersuchen. In den Zerreissmaschinen wirken die Kräfte langsam, während längerer Zeit auf die Probe ein; die Versuchsergebnisse können in Folge dessen auch nur für solche beim Gebrauch des Eisens auftretende Beanspruchungen massgebend sein, die gleichfalls allmählich und dauernd auftreten. Erfolgt aber die Inanspruchnahme plötzlich, durch Schlag oder Stoss, so ist zur Beurtheilung des Verhaltens der Konstruktionstheile auch eine in gleicher Weise erfolgende Probe nöthig, die Schlagprobe, welche im Gegensatz zur Zerreissprobe mit ganzen Gebrauchsstücken vorgenommen zu werden pflegt.

Die schematische Darstellung Fig. 4 möge dazu dienen, die Einrichtung einer Zerreissmaschine nach Werder'schem Systeme (das verbreitetste) zu erläutern. Ein kräftiges Gestell *A* trägt einerseits eine festliegende Einspannvorrichtung für den Probestab *B* und andererseits eine hydraulische Presse *C*, an deren Kolben das Hebelsystem *DEE* mit der Zugstange *FGH* befestigt ist. *H* bezeichnet eine ebensolche Einspannvorrichtung wie *B*, *BH* den Versuchsstab. Drückt nun das Wasser im Pressecylinder den Kolben ein wenig nach rechts heraus, so wird in Folge Unveränderlichkeit der Länge von *BH* + *HGF* das Hebelsystem *FCD* seine Lage ändern, der Hebelarm *ED* aus der mittels einer Libelle eingestellten horizontalen Lage in eine geneigte übergehen; *D* wird sich heben. Belastet man jetzt die Schale mit Gewichten *P*, die gerade ausreichen, um *BH* so viel zu dehnen, als der Kolben sich nach rechts bewegt hat, so wird *ED* in die horizontale Stellung zurückkehren,

und der Stab mit P *kg* beansprucht sein. Durch die Wiederholung des Verfahrens gelangt man allmählich zu der Belastung, welche das Zerreissen des Stabes bewirkt, und findet aus dieser und dem Querschnitte der Probe die Festigkeit, welche in Kilogrammen auf das Quadratmillimeter angegeben wird. Werder gab dem Hebel-

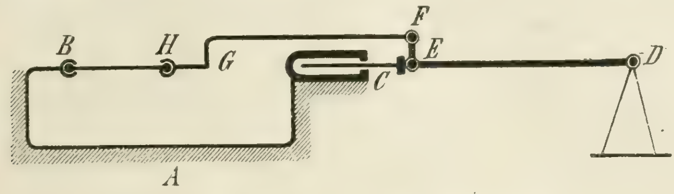


Fig. 4. Schema der Werder'schen Zerreissmaschine.

arm ED 1500 mm, dem Arme EF 3 mm Länge, so dass jedes auf die Gewichtsschale gebrachte Kilogramm mit der 500 fachen Kraft auf den Stab wirkt.

Neben der Festigkeit wird gleichzeitig die Elasticitätsgrenze und die Längsdehnung der Probe festgestellt, erstere durch Bestimmung der Belastung, bei welcher zuerst bleibende Verlängerung eintritt, letztere durch Messen des Abstandes zweier vor Beginn der Untersuchung auf dem Stabe in 200 mm Entfernung angebrachten Marken nach dem Zerreissen und Wiederzusammenfügen der Bruchstücke.

Zur Vornahme von Biegeversuchen mit Ganzproben bedient man sich ebenfalls der Zerreissmaschine und misst dabei die Tiefe der Einbiegung, sowie die angewendete Kraft; für Theilproben hat man dagegen eine andere Vorrichtung, welche aus einem Schraubstocke zum Einspannen des Stabes und einem mittels Schraube beweglichen Schlitten besteht, der gegen das freie Stabende drückt. Eine Kraftmessung findet hier nicht statt, sondern nur die Bestimmung des Winkels, um welchen das freie Ende gebogen werden kann, ohne dass ein deutlicher Bruch an der Biegungsstelle eintritt.

Um die Formveränderungen der Probestäbe während der Beanspruchung verfolgen zu können, kommen mancherlei, zum Theil selbstaufzeichnende, feine Mechanismen (Spiegelapparate z. B.) in Anwendung.

Die Härte wird erklärt als der Widerstand, welchen ein Körper dem Eindringen eines anderen entgegenstellt. Soll dieser zweite Körper in den ersten eindringen, so muss er Material bei Seite drängen, also eine bleibende Formveränderung hervorbringen; die hierzu erforderliche Kraft ist um so grösser, je härter das Material ist. Da im Verlauf der Zerreissprobe die Kraftgrösse leicht bestimmt werden kann, durch welche dauernde Formänderungen in einer als Fliessen bezeichneten Art von Bewegung der Stofftheilchen erzeugt werden, so schlägt Kirsch vor, diese Fliessgrenze als absolutes Maass der Härte anzunehmen. Die gewöhnliche Art der Härtebestimmung besteht in der Messung der Länge von Eindrücken, welche eine in der Längsrichtung gerundete und belastete Schneide beim Fallen aus gemessener Höhe auf das Prüfungsobjekt hervorbringt. Die gewonnenen Zahlen sind nur geeignet, die Härte relativ festzuztellen.

Zu Schlagproben bedient man sich der Fallwerke. Sie bestehen aus einer festen zweitheiligen Unterlage, auf welcher das Probestück mit seinen beiden Enden aufruht (Abstand der Stützpunkte gewöhnlich 1 m) und einem zwischen Führungen beweglichen Fallklotz mit einer sehr stumpfen Schneide an der Unterseite, den man aus gemessener Höhe auf das Probestück herabfallen lassen kann. Er hängt in einer Teufelsklaue besonderer Konstruktion an einer Kette, wird mittels Maschinen oder Menschenkraft auf die gewünschte Höhe aufgezogen, dort ausgelöst und schlägt so mehr oder minder stark auf die Probe. Das Gewicht des Fallklotzes ist in der Regel 600 oder 1000 kg, und die Schlagarbeit das Produkt aus Gewicht und Fallhöhe. Man bestimmt die Einbiegung des Probestückes beim ersten und bei den folgenden Schlägen, sowie die zur Zerstörung der Probe erforderliche Schlagzahl.

b. Prüfung der Bearbeitungsfähigkeit. Solche Eigenschaften, wie Sprödigkeit (Kaltbruch, Rothbruch, Blaubruch), Geschmeidigkeit, Härtbarkeit, Schweissbarkeit u. a. m., die nicht in Kraftgrössen sich ausdrücken lassen, müssen durch Verfahren bestimmt werden, wie sie bei der Verarbeitung des Eisens zur Anwendung gelangen. Man unterscheidet Kalt- und Warmproben. Kaltbiegeproben haben nur die Prüfung auf Kaltbruch zum Zwecke und bestehen im Biegen eines Streifens mit abgerundeten Kanten in dem oben erwähnten Biegeapparat (der aber

nur Biegungen bis 90° gestattet) oder im Schraubstock mittels des Hammers. Die Biegung erfolgt um abgerundete (niemals um scharfe) Kanten mit gewöhnlich 12,5 mm Krümmungsradius soweit, bis ein deutlicher Bruch im metallischen Eisen, also nicht bloss in der schwarzen Glühhaut, sichtbar wird. Der geforderte Biegungswinkel richtet sich nach Erzeugungsweise, Güte und Bestimmung des Materials. Im erhitzten Zustande prüft man durch Biegen, Schmieden, Schweissen, Härten und Biegen nach dem Härten.

Zur Warmbiegeprobe benützt man Rund- oder Quadratstäbe von 30 mm Durchmesser; der Biegungswinkel muss 180° betragen, ohne dass Risse auftreten, die ein Zeichen von Warmbruch sein würden. Hält ein Material die Probe nicht aus, so wiederholt man sie mit dünneren Stäben. Manche Eisensorten sind spröde in einer Temperatur, in welcher metallisch reine Flächen blau anlaufen (220—300°). Man prüft sie durch Biegen in diesen Temperaturen.

Die Schmiedeprobe besteht im Strecken, Stauchen, Lochen und Falten. Das Strecken erfolgt auf dem Ambosse mit der Hammerfinne nach Länge und Breite, wobei, selbst wenn die Dicke des Stückes auf ein sehr geringes Maass herabgebracht ist, Kantenrisse nicht entstehen sollen. Unter Stauchen versteht man ein Zusammendrücken in der Längsrichtung unter gleichzeitiger Vergrösserung der Dicke. Kurze Stücke von doppelt so grosser Länge als Dicke, werden durch Hammerschläge bis auf ein Drittel der ursprünglichen Länge zusammengeschlagen, wobei natürlich Risse gleichfalls nicht vorkommen dürfen. Als sehr scharfe Probe auf Rothbruch ist das Lochen anzusehen. Man haut mit dem Schrotmeissel zuerst einen Schlitz in das Eisen und treibt diesen dann mittels eines Durchschlages auf, wobei in der Längsrichtung das Loch nicht aufreissen darf. Man locht auch vielfach in kaltem Zustande unter der Lochpresse und setzt die Löcher derart, dass an einer Seite nach dem Rande hin nur wenige Millimeter Stoff stehen bleibt, der gleichfalls nicht aufreissen darf. Schliesslich faltet man das Eisen in flachen, plattenförmigen Stücken ein- oder auch zweimal wie ein Papier zusammen.

Behufs Prüfung der Schweissbarkeit werden mehrere Schweissungen hergestellt und zerrissen. Die Festigkeit der Schweissstellen soll annähernd der des heilen Eisens gleichkommen; je grösser der Unterschied, desto schlechter die Schweissung, die im übrigen auch aus dem Bruche und dem sonstigen Ansehen der Schweissstelle zu beurtheilen ist.

Die Härtungsprobe besteht in dem Nachweise, ob ein Eisen sich überhaupt härten lässt und in der Bestimmung des Härtegrades nach dem Abschrecken. Selbstverständlich muss die Naturhärte vorher bestimmt sein. Ueber die Art und Weise, wie man die Härte zu bestimmen pflegt, ist oben berichtet worden. Ob das Eisen sich überhaupt härten lässt, wird durch Befeilen vor und nach dem Abschrecken sowie durch Biegeproben in beiden Zuständen beurtheilt.

II. Prüfung auf chemischem Wege. Die Bestandtheile des Eisens sind, da immer dieselben, bekannt; eine qualitative Bestimmung derselben kann desshalb, wenn es sich nicht etwa um den Nachweis nur ausnahmsweise auftretender Stoffe wie Wolfram, Chrom, Titan handelt, entfallen und sofort die quantitative Untersuchung vorgenommen werden. Wir beschränken uns auf die Methoden zur Bestimmung der Hauptbestandtheile und führen auch nur die allgemein gebräuchlichen Verfahren an. Betreffs Bestimmung der selteneren Bestandtheile ist dagegen auf Specialwerke zu verweisen, wie z. B. Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Berlin 1893. 2 Bde.) u. a.

Probenahme. Für schmiedbares Eisen und graues Roheisen gestaltet sich dieselbe sehr einfach, da man durch Bohren, Hobeln oder Abdrehen leicht Späne von genügender Feinheit herstellen lassen kann. Stehen Werkzeugmaschinen nicht zur Verfügung, so spannt man das Probestück in einen Schraubstock und erzeugt die Späne mittels der Feile, wobei sie auf einem untergelegten Bogen reinen Papieres aufgefangen werden. Es ist darauf zu achten, dass die zu benutzende Feile gehörig hart, aber nicht spröde ist, damit sich nicht Theilchen ihrer Zähne der Probe beimischen. Sehr hartes Metall (weisses Roheisen und gehärteter Stahl) lassen sich zwar mit Hilfe äusserst harter Specialstahle ebenfalls zerkleinern; da derartige Werkzeuge aber nicht überall in Gebrauch sind, so schlägt man ebensogut mit einem schweren Hammer von dem auf dem Ambosse liegenden Stücke kleine Theilchen ab und zerstösst sie in einem Stahlmörser zu feinen, durch ein Sieb mit 0.5 mm weiten Maschen gehenden Körnchen.

Weil Stahlblöcke inhomogen sind, so können wirklich genaue Analysen nur dann erhalten werden, wenn erstere durch Schmieden oder Walzen auf kleinen

Querschnitt gebracht wurden. Auch Masseln weissen Roheisens und des Eisenmangans zeigen verschiedene Zusammensetzung aussen und innen, weshalb die Stückchen von verschiedenen Stellen entnommen werden müssen. Die Zerkleinerung hat auf eine Korngrösse bis 0,5 mm höchstens, besser feiner, zu erfolgen, und niemals dürfen beim Durchsieben grössere Körner zurückgelassen werden, sondern alles ist durch das Sieb zu treiben.

Da Späne von grauem Roheisen sich leicht von dem viel leichteren Graphitpulver trennen und in Folge dessen Unterschiede im Kohlenstoffgehalt bis zu 0,2 Proc. auftreten können, so feuchtet man sie zweckmässig mit Alkohol an, schüttelt sie 5 Minuten lang tüchtig durcheinander, wobei der Graphit an den Eisentheilchen haftet und nimmt vor dem Trocknen die einzelnen abzuwägenden Portionen aus der Masse. Eine wirklich genaue Durchschnittsprobe ist von grauem Roheisen überhaupt nicht herstellbar, doch macht sich dieser Uebelstand vorwiegend nur in Betreff des Kohlenstoffes geltend.

a. Silicium. Abdampf-Methode. Je nach dem Siliciumgehalte wägt man 1 g (von grauem Roheisen), 2 g (von Weisseisen und Flusseisen), oder 5 g (von Schweisseisen und Thomasflusseisen) ein, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt, filtrirt, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst in Salzsäure, dampft abermals zur Trockne, löst, filtrirt und glüht. Dieses umständliche Verfahren giebt gute Resultate, ist aber zeitraubend. Man hat es desshalb auf verschiedene Weise abzukürzen versucht, meist behufs Vermeidung des Aufschliessens und wiederholten Abdampfens, was erforderlich ist, da die Kieselsäure stets geringe Mengen Eisen zurückhält.

Vielfach erfolgt die Lösung in Salzsäure und die Oxydation mit Kaliumchlorat. Das Eindampfen geht dann zwar rascher vor sich als das der salpetersauren Lösung, man erleidet aber nach Blum Verluste durch Bildung von Chlorsilicium, so dass die Gehalte bis zu 0,02 Proc. zu niedrig ausfallen.

Die Reinigung der Kieselsäure kann umgangen werden, wenn man sie nach der ersten Filtration glüht, wägt, unter Zusatz von ein Paar Tropfen Schwefelsäure mit Fluorwasserstoff wegdampft, den Rückstand über dem Gebläse kräftig glüht und zurückwägt. Ist derselbe irgend erheblich, so wird er zweckmässig einige Male mit etwas Ammoniumcarbonat behandelt, um sicher sämmtliche Schwefelsäure auszutreiben.

Methode von Brown (nach Ledebur). 1 g Eisen wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht so lange erhitzt, bis alles Lösliche sich gelöst hat. Alsdann setzt man 35—40 ccm, im Verhältniss von 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure nach Ledebur, oder 25—30 ccm im Verhältniss von 1 : 3 verdünnter Schwefelsäure nach Brown, hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Sand- oder Wasserbade, bis die Salpetersäure verjagt ist. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man vorsichtig 40—50 ccm Wasser, erwärmt bis zur völligen Lösung des weissen Eisensalzes und filtrirt heiss. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser kein Eisenoxyd mehr nachweisbar ist. Alsdann wäscht man etwa vier Mal mit heisser Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und schliesslich wieder mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Das noch feuchte Filter wird im Platintigel bei niedriger Temperatur verbrannt, dann geglüht, bis die Kieselsäure rein weiss erscheint, was bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen 2—3 Stunden zu dauern pflegt.

Diese Brown'sche Methode wendet man nur dann an, wenn man in der betreffenden Probe lediglich das Silicium bestimmen und desshalb auf das Filtrat verzichten will.

b. Kohlenstoff. *1.* Gesammtkohlenstoff. Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes, die jederzeit in der Oxydation desselben zu Kohlensäure, Auffangen und Wägen dieser besteht, sind folgende erprobte Methoden zu empfehlen:

Unmittelbare Verbrennung des Eisens nach Särnström in Schwefelsäure und Chromsäure und Ueberleiten der Gase über glühendes Kupferoxyd, damit auch sich entwickelnde Kohlenwasserstoffe verbrannt werden. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einem Lösungskolben mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr im doppelt-durchbohrten Stopfen, dem 50 cm lang mit Kupferoxyd und dahinter mit Bleichromat gefüllten Verbrennungsrohre, sowie den Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, d. s. Röhren mit glasiger Phosphorsäure bezw. Natronkalk. Die Ausführung erfolgt nach A. Brand in folgender Art: In den Kolben bringt man mit dem zerkleinerten Eisen (von Roheisen 1 g, von Stahl

3—5 g, von Schmiedeeisen 5—10 g) für jedes Gramm desselben 2,5 g krystallisirte Chromsäure, schliesst den Apparat, füllt ihn mit kohlensäurefreier Luft und lässt dann aus dem Hahntrichter das Lösungsmittel (für je 1 g Eisen 50 ccm auf die Hälfte verdünnte Schwefelsäure mit 2,5 g Chromsäure) einfliessen. Die Schwefelsäure löst das Eisen und die Chromsäure oxydirt neben anderem auch den weitaus grössten Theil des sich entwickelnden Wasserstoffes. Erst nach beendeter Lösung erwärmt man den Kolben, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, zuletzt bis zum Sieden und treibt dadurch alle gelösten Gase aus. Wollte man schon während der Lösung erwärmen, so würde der von der Chromsäure in der Hitze abgegebene Sauerstoff mit dem nicht oxydirten Wasserstoff explodiren. Die Anwendung der oben erwähnten Absorptionsröhren an Stelle des Kaliapparates gestattet die Ausgleichung von Druckschwankungen durch Zurücktreten von kohlensäurefreier Luft. Am Schlusse der Verbrennung leitet man 4—5 l Luft durch den Apparat und wägt die Natronkalkröhren.

Abscheidung des Kohlenstoffes nach Mc Creath mittels Kupferammoniumchlorid und nachfolgende Verbrennung α) mit Sauerstoff im Verbrennungsofen, β) mit Chromsäure nach Ullgren.

Als Lösungsmittel dient neutrales Kupferammoniumchlorid (300 g auf 1 l), wovon 50 ccm für 1 g Eisen erforderlich sind. Man bringt das Eisen in der oben angegebenen Menge in einen Erlenmeyerkolben, giesst das Lösungsmittel darauf und schüttelt nun recht häufig um, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf 40—50°. Das Eisen löst sich unter Abscheidung von Kupfer sehr rasch auf; später geht auch das letztere wieder in Lösung und binnen 25—30 Min. hat man nur Kohlenstoff, Silicium-, Phosphor- und Schwefeleisen u. s. w. als Rückstand. Scheidet sich beim Lösen oder nachher basisches Eisensalz aus, so bringt man dasselbe vor dem Filtriren mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung. Man filtrirt nun auf ein Asbestfilter, prüft das zuerst Durchlaufende durch Verdünnen mit Salzsäure und Wasser bis zur Duschsichtigkeit auf etwa durchs Filter gegangene Kohlentheilchen, wäscht zuerst mit Kupferammoniumchlorid, dann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, hierauf mit Alkohol, zuletzt mit Aether und trocknet bei sehr niedriger Temperatur. Nach den Untersuchungen von A. Brand ist die Methode nicht durchaus zuverlässig, da selbst das neutrale Lösungsmittel noch immer Verluste durch Entwickelung von Kohlenwasserstoff verursacht. Bei kohlenstoffreicheren Eisensorten, vor allem bei Roheisen, sind dieselben allerdings so gering, dass sie innerhalb der in der Arbeit begründeten Fehlergrenzen liegen, aber in sehr kohlearmem Eisen findet man doch soviel zu wenig, dass die erste Methode vorzuziehen ist.

α) **Verbrennung mit Sauerstoff.** Den Asbest mit dem Kohlenstoff bringt man in ein Platinschiffchen, wischt die letzten Reste mit etwas feuchtem Asbest aus dem Trichter und verbrennt nun genau wie bei der Elementaranalyse. Um nicht durch zurückgehaltene Spuren von Chlor, das sich durchaus nicht leicht vollständig auswaschen lässt, sowie durch die aus dem Schwefeleisen gebildete Schwefelsäure zu hohe Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, hinter das Kupferoxyd eine Lage Bleichromat und eine Silberspirale in das Verbrennungsrohr zu schieben. Das mittels Phosphorsäure getrocknete Kohlensäuregas wird in Kali-Apparaten oder Natronkalkröhren aufgefangen; die letzten Reste treibt man durch mehrere Liter gereinigter Luft in die Absorptionsapparate.

β) **Verbrennung mit Chromsäure.** Hierfür filtrirt man den Kohlenstoff zweckmässig in einen 75 mm langen aus einem 15 mm weiten Glasrohr hergestellten Trichter, den man sammt feuchtem Inhalt in den Verbrennungskolben bringen kann. Nachdem dies geschehen, fügt man etwa 40 ccm mit Chromsäure gesättigte konzentrirte Schwefelsäure und 8 g krystallisirte Chromsäure hinzu, erhitzt und leitet die entstehende Kohlensäure zunächst durch einen kleinen auf den Kolben aufgeschliffenen senkrechten Kühler, welcher zur Condensation des Wasserdampfes dient, dann durch Trockenröhren, und führt sie endlich in die Absorptionsröhren mit Natronkalkfüllung, in denen sie gewogen wird.

2. **Graphit.** 5 g Eisen werden in verdünnter Salzsäure im Becherglase auf dem Drahtnetz gelöst, wobei man die Temperatur bis zum Sieden steigert. Nach beendeter Lösung wird der Rückstand durch ein Asbestfilter filtrirt. Man wäscht mit heissem Wasser, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann mit verdünnter Kalilauge 4—5 mal (bis das Filtrat völlig farblos ist), hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge verdrängt ist (Prüfung auf Platinblech) und schliesslich einige Mal mit Aether. Letzterer wird mit Wasser verdrängt und der Kohlen-

stoff im Ullgren-Classen'schen Apparate bestimmt, oder man verjagt den Aether durch Trocknen und verbrennt im Sauerstoffstrome.

3. Gebundener Kohlenstoff. Der Unterschied zwischen dem Gehalt an Gesammtkohlenstoff und dem an Graphit giebt den gebundenen Kohlenstoff; auf diese Weise pflegt man ihn im Roheisen stets zu bestimmen. Für schmiedbare Eisensorten, wohl auch für Weisseisen (also für jedes graphitarme Eisen) besteht noch ein anderes, rein empirisches Verfahren, die Eggertz'sche kolorimetrische Kohlenstoffprobe. Sie beruht auf der Erscheinung, dass beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff sich mit löst und die Flüssigkeit, je nach seiner Menge, mehr oder weniger dunkelbraun färbt. Sie giebt Resultate, welche den heutigen Anforderungen an die Genauigkeit der Analysen, besonders bei kohlenstoffreicheren Eisensorten (Stahl) nicht mehr genügen und wird nur als Betriebskontrolle noch häufiger angewendet.

c. Mangan. Die Bestimmung des Mangans kann auf gewichtsanalytischem oder auf titrimetrischem Wege erfolgen. Wählt man den ersteren, so hat der Abscheidung *1.* eine Trennung vom Eisen vorherzugehen, für welche gewöhnlich eine der folgenden beiden Methoden zur Anwendung kommt.

Ammoniumcarbonat-Methode. Die oxydirte salzsaure Lösung wird zur Trockene verdampft (bei vorsichtiger Regulirung der Flamme kann dies direct im Becherglase auf dem Sandbade oder in der Porzellanschale auf dem Drahtnetz geschehen) und der Rückstand in salzsäurehaltigem, warmem Wasser gelöst. Man setzt alsdann Salmiak (auf je 1 g Eisen circa 10 g hinzu) und verdünnt mit Wasser so stark, dass auf je 1 g Eisen wenigstens 0,5 l Flüssigkeit kommt. Hierauf neutralisirt man den grössten Theil der freien Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Man setzt letztere so lange hinzu, bis eine beginnende Trübung der Flüssigkeit entstanden ist. Sollte statt deren ein bleibender Niederschlag entstanden sein, so fügt man einige Tropfen Essigsäure hinzu und wartet die Wiederauflösung des Niederschlages ab. Nunmehr erhitzt man langsam zum Sieden und unterhält das Kochen so lange, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Der sich rasch absetzende aus basischem Eisen- und Thonerdechlorid sowie -Phosphat bestehende Niederschlag wird, da er sich kaum auswaschen lässt, ohne durch das Filter zu gehen, durch partielle Filtration von der Hauptmenge der Flüssigkeit getrennt. War die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich, so hatte man entweder nicht genügend neutralisirt oder zu viel Essigsäure zum Auflösen des etwa entstandenen Niederschlages gebraucht. Man fügt alsdann vor dem Filtriren unter Umrühren noch wenige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages. Ammoniakgeruch darf nicht wahrnehmbar sein, oder der Ueberschuss ist wegzukochen.

Das bei richtig geführter Operation schwach saure und farblose Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert (um eine Ausscheidung von Manganoxydhydrat zu verhüten), in einer Porzellanschale über freiem Feuer auf einen kleinen Rest eingedampft, und noch heiss mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Ein hierbei etwa noch entstehender Niederschlag (von Eisenoxyd und Thonerde) wird rasch abfiltrirt.

Acetatmethode. Die salzsaure oxydirte Lösung des Eisens wird zur Trockene verdampft, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung filtrirt. Das vollkommen erkaltete Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak sehr genau, d. h. so weit neutralisirt, dass die Flüssigkeit eben beginnt trübe zu werden. Ist ein wirklicher Niederschlag entstanden, so wird derselbe durch einige Tropfen Salzsäure gelöst und alsdann von Neuem mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt. Man bereitet sich zu dem Neutralisiren zweckmässig zwei Lösungen von kohlensaurem Ammoniak, eine ziemlich concentrirte und eine sehr verdünnte, welch letztere man gegen das Ende der Operation zusetzt. Im Anfange kann man das Salz auch als Pulver anwenden.

Ist die Flüssigkeit neutralisirt, so setzt man auf je 1 g gelöstes Eisen 0,75 g essigsaures Ammoniak hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das Kochen etwa 1 Minute fort. Man lässt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen, decantirt die farblose Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammoniak hinzufügt. Der Niederschlag besteht aus basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält ausserdem die etwa vorhandene Thonerde und Phosphorsäure; in ihm kann das Eisen titrimetrisch ermittelt werden.

Bei guter Ausführung der Neutralisation, die übrigens Uebung und Geduld erfordert, genügt es, die Trennung nur einmal auszuführen. Besitzt man noch nicht genügende Uebung, so empfiehlt es sich, die Trennung nach dem Lösen des Eisenoxydniederschlags zu wiederholen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinigen. Auf jeden Fall hat man sich davon zu überzeugen, dass der Niederschlag manganfrei ist, zu welchem Zwecke man eine Probe mit Salpetersäure und manganfreiem Bleisuperoxyd kocht, wobei keine Rothfärbung mehr auftreten darf.

Um die Arbeit, welche durch das Auswaschen des gegen das Ende hin leicht durchs Filter gehenden voluminösen Eisenoxyd-Thonerdeacetatniederschlages sehr langwierig wird, abzukürzen, ist es zweckmässig, sich der partiellen Filtration zu bedienen und damit das Auswaschen vollständig zu umgehen. Man fällt zu diesem Zwecke nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem grossen birnförmigen Kolben, den man nach dem Neutralisiren und Verdünnen mit Wasser auf nahezu 1 l unmittelbar (also ohne Einschaltung eines Drahtnetzes) über einen sehr grossen Bunsenbrenner bringt. Man braucht nicht zu befürchten, dass der Kolben springt, wenn er diese Behandlung einmal ausgehalten hat; Verfasser kann dies nach eigener Erfahrung nur bestätigen. Hat der Inhalt etwa $^1/_2$ Minute lebhaft gekocht, so giesst man ihn in einen bereitstehenden Literkolben, füllt diesen entweder mit kochendem Wasser bis zur Marke auf oder liest den Inhalt an Marken ab, die im Abstande von 1 zu 1 ccm ober- und unterhalb der Hauptmarke auf dem Halse des Messkolbens angebracht sind, und filtrirt durch ein grosses trockenes Faltenfilter in einen 0,75 l Kolben, der oberhalb und unterhalb der Marke ebenfalls, aber von 0,75 zu 0,75 ccm getheilt ist, oder auch in einen Messcylinder, was binnen 1 Minute vor sich geht, sodass die Flüssigkeit dabei nur um wenige Grade abkühlt. Der auf diese Weise in kürzester Frist gewonnene Theil der Flüssigkeit wird zur Fällung des Mangans benutzt, der Rest mit dem Niederschlage weggeworfen.

Bei sehr genauen Arbeiten ist es rathsam, die Temperaturerniedrigung und das Volumen des Niederschlages zu berücksichtigen. Für ersteren Zweck dient nachstehende Tabelle; letzteres ist für 1 g Eisen zu 0,7 ccm anzunehmen.

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°
100,00	100,37	100,72	101,07	101,40	101,71	102,02	102,31	102,63	102.84	103,08	103,30
—	100,00	100,36	100,69	101,02	101,33	101,64	101,93	102,21	102,46	102,70	102,91
—	—	100,00	100,34	100,64	100,97	101,20	101,57	101,85	102,10	102,33	102,56
—	—	—	100,00	100,32	100,63	100,94	101.23	101,50	101,75	101,98	102.21
—	—	—	—	100,00	100,30	100,62	100,90	101,17	101,42	101,62	101.88
—	—	—	—	—	100,00	100,30	100,59	100.86	101,11	101.34	101.57
—	—	—	—	—	—	100,00	100,28	100,55	100,80	101,03	101,26
—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,27	100,51	100,74	100.97
—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100.24	100,47	100,70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100.23	100,45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100.22
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.00

2. Die Bestimmung des Mangans erfolgt als Mangansuperoxyd oder als Schwefelmangan. Erstere Methode ist die beliebtere.

Fällung als Mangansuperoxyd. Man bedient sich hierzu entweder des Broms, des Bromwassers bzw. nach Wolff der Bromluft oder auch des Wasserstoffsuperoxydes. Man neutralisirt die Filtrate, wenn sie stark sauer sind, nahezu mit Ammoniak oder Natriumcarbonat, concentrirt sie durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm und setzt zu der auf 50° abgekühlten Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd oder ein Paar Tropfen Brom oder soviel Bromwasser, bis sie vollkommen gelb erscheint, und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen; der Zusatz von Oxydationsmitteln wird wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Bildung einer Spur Uebermangansäure röthlich gefärbt erscheint. Letztere wird durch ein Paar Tropfen Alkohol reducirt, der abfiltrirte Niederschlag anfangs mit säurehaltigem Wasser (1 Vol. HCl auf 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser ausgewaschen, geglüht und in Manganoxyduloxyd übergeführt. Hat man grössere Mengen Niederschlag zu glühen, so darf man zuerst nur gelinde erhitzen und erst nach dem Verkohlen des Filters starke Hitze geben.

Stammte das Filtrat von einer Fällung mit fixen Alkalien, so kann der Niederschlag nicht durch blosses Glühen für die Wägung vorbereitet werden. Man löst ihn vielmehr unter Zugabe von etwas Natriumhyposulfit in Salzsäure und fällt ihn in einer Porzellan- oder Platinschale kochend mit Natriumcarbonat als kohlensaures

Manganoxydul, das nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen wird. Dabei ist sowohl das Filtrat als das Waschwasser auf etwa nicht gefälltes bzw. durchs Filter gegangenes Mangan zu prüfen. Durch Eindampfen beider Flüssigkeiten zur Trockene und Lösen in siedendem Wasser ist der kleine, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Rest zu gewinnen, auf einem kleinen Filter zu sammeln und mit der Hauptmenge des Niederschlages zu glühen.

Viel bequemer ist die Wolff'sche Fällungsmethode mit Bromluft. Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche, auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch eine möglichst kurze Gummischlauchverbindung und ein Glasrohr in die sehr stark ammoniakalisch gemachte nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in einer grossen Erlenmeyer'schen Kochflasche befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittels einer Rohrleitung ins Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlages sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein vertheiltem Niederschlag erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muss nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Ueberschuss von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (Ferromangan) ein etwa 15—20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält und lässt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas (Stickstoff?, Brom) austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtrirt dann sofort und benutzt dabei, um anderen Beschäftigungen nachgehen zu können, den Kaysser'schen Heber mit Kugelventil, der bei der Fällung als Zuleitungsrohr diente, wäscht mit kaltem Wasser aus, glüht und wägt.

Statt Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch mit der Wasserluftpumpe einen Luftstrom hindurchsaugen.

Das Mangansuperoxyd ist jederzeit durch Kieselsäure, welche das Ammoniak aus den Wänden der Glasgefässe gelöst hat, sowie bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Zink und alkalischen Erden auch durch diese verunreinigt, wesshalb vor der Wägung eine Reinigung des Niederschlags erforderlich ist. Man löst ihn deshalb in Salzsäure und Natriumhyposulfit oder schwefeliger Säure, verjagt durch Kochen die schwefelige Säure, neutralisirt nahezu mit Ammoniak, setzt einen Ueberschuss von Ammoniumacetat und etwas Essigsäure hinzu und bringt die Lösung in eine Druckflasche, welche von derselben nur bis zu $^1/_2$ oder $^2/_3$ erfüllt werden darf. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, verschliesst und verbindet die Flasche und erhitzt sie 1—$1^1/_2$ Stunde auf 80—90°, wodurch Kobalt, Nickel und Zink als Sulfide ausfallen. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Versetzen mit viel Ammoniak wird abermals mit Brom gefällt. Die Kieselsäure, welche von Neuem in den Niederschlag eingegangen ist, wird nach dem Wägen als Manganoxyduloxyd durch Lösen und Eindampfen abgeschieden und in Abzug gebracht.

Chrom ist ohne Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse.

Abscheidung als Schwefelmangan. Obwohl wenig beliebt, verdient dieses Verfahren wegen der Genauigkeit der Trennung des Mangans von den alkalischen Erden (und wegen der Freiheit des Niederschlages von Kieselsäure) doch vielfach den Vorzug vor der Fällung als Superoxyd; die Verbindung muss aber als grünes Sulfid gefällt werden.

Die essigsaure Lösung des Manganoxyduls wird nach der Abscheidung der Sulfide von Kobalt, Nickel und Zink kochend heiss mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak und, ohne Unterbrechung des Kochens, ebenfalls im Ueberschusse mit gelblichem Schwefelammonium versetzt, wodurch sofort wasserfreies, grünes Mangansulfid ausfällt. Nach weiterem, einige Minuten andauernden Kochen und Absitzen wird sofort filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält zwar noch kleine, aber unbedeutende Mengen Mangan. Diese können nur durch Abdampfen der Lösung, Verjagen der Ammoniaksalze, Lösen in Salzsäure und Fällen mit Brom gewonnen werden.

Der noch feuchte Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in den Tiegel gebracht, das Papier bei niedriger Temperatur verbrannt, an der Luft zu Oxyduloxyd oxydirt und endlich bis zu gleichbleibendem Gewichte etwa 30 Minuten stark geglüht.

Das schwefelammoniumhaltige Filtrat wird mit Salzsäure erwärmt und vom

ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Dann können in der Flüssigkeit die alkalischen Erden wie gewöhnlich bestimmt werden.

3. Die volumetrische Bestimmung des Mangans erfolgt am raschesten und bequemsten nach der von N. Wolff modificirten Volhard'schen Methode. Aus einer Lösung, die alles Mangan als Chlorür, das Eisen als Chlorid enthält, kann letzteres mit Zinkoxyd frei von Mangan, ersteres durch Kaliumpermanganat in Superoxyd umgewandelt und als solches niedergeschlagen werden. Da aber die Umsetzung zwischen Manganchlorür und Kaliumpermanganat nicht genau nach der Gleichung $3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$ verläuft, das Mangansuperoxyd vielmehr in Folge seines sauren Charakters grosse Neigung hat, mit Manganoxydul salzartige Verbindungen, z. B. nach der Formel $MnO, 5 MnO_2$ zu bilden, so kann der Wirkungswerth der Titerflüssigkeit nicht berechnet, sondern nur empirisch festgestellt werden.

Man nimmt von Roh- und schmiedbarem Eisen 1 g, von manganreichem Spiegel- und von Manganeisen 0,5 g und von mehr als 50procentigem Eisenmangan nur 0,3 g in Arbeit, wiegt drei Proben ein, löst jede in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale oder in einem kleinen Erlenmeyerkolben in 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, zuletzt unter Erhitzen, dampft scharf zur Trockne, nimmt mit 20 ccm Salzsäure auf, versetzt mit 3 g Kaliumchlorat, überzeugt sich von der Abwesenheit von Eisenchlorür, erwärmt bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, verdünnt, filtrirt in einen Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus.

Um etwa noch vorhandenes Manganchlorid in Chlorür überzuführen kocht man die Lösung nochmals kurze Zeit auf und giebt dann in Wasser aufgeschlämmtes feines Zinkoxyd (indifferent gegen Kaliumpermanganat: Zinc. oxyd. v. sicc. par. bei Luftzutritt unter Umrühren gut ausgeglüht) in kleiner Portion unter jedesmaligem guten Umschütteln hinzu, bis eben alles Eisenoxyd ausgefällt ist. Dieser Punkt markirt sich durch plötzliches Gerinnen des Niederschlages. Obschon alsdann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch bräunlich gefärbt erscheint, so wird sie doch in der Regel nach tüchtigem Umschütteln wasserklar. Sollte dies nicht der Fall sein, so fügt man vorsichtig in kleinen Portionen Zinkoxyd unter Umschütteln und Erwärmen zu, bis eine klare Lösung erhalten ist. Der Niederschlag darf nicht viel Zinkoxyd enthalten, also nicht hellgefärbt erscheinen, sondern er muss die dunkelbraune Farbe des Eisenoxydhydrates besitzen. Ein geringer Ueberschuss von Zinkoxyd (namentlich in kompakten Stücken) beeinflusst das Resultat nicht, ein grösserer aber erniedrigt dasselbe. Ausserdem lässt die milchige Trübung die Endreaktion schlecht sichtbar werden. Man nimmt diese Trübung desshalb durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Salzsäure, Erwärmen und Umschütteln weg, bringt alsdann das Volumen der Flüssigkeit auf ca. 400 ccm (welches bei allen Titrationen annähernd festgehalten wird), erwärmt auf ca. 80° und lässt nun schrittweise zur Vorprobe Nr. 1 so lange je 5 ccm Titerlösung z. B. $5 \times 5 = 25$ ccm zufliessen, bis dieselbe nach wiederholtem Umschütteln geröthet bleibt. Man nimmt dann Vorprobe Nr. 2, setzt auf einmal 20 ccm und dann schrittweise je 1 ccm hinzu, bis ebenfalls bleibende Röthung eingetreten ist, z. B. bei 23 ccm. Zu der massgebenden Probe Nr. 3 lässt man sofort 22 ccm Titerlösung fliessen und titrirt alsdann mit je 0,2 ccm zu Ende, bis die Flüssigkeit die Röthung angenommen hat, welche 0,1 ccm in 400 ccm Wasser erzeugt, und welche man sich bei jeder neuen Titerlösung einprägt, indem man 400 ccm Wasser mit 0,1 ccm derselben färbt. Die Nüance der Färbung ist zwar in Wasser etwas verschieden von der der Probe, doch lässt sich bei einiger Uebung die Intensität der Färbung leicht beurtheilen. Hat man bei Probe Nr. 3 22,6 ccm bis zur erforderlichen Röthung verbraucht, so werden 22,5 ccm der Rechnung zu Grunde gelegt.

Nach jedesmaligem Zusatz von Titerflüssigkeit und nachfolgendem Umschütteln lässt man den Niederschlag ein wenig, d. h. nur so viel absitzen, dass man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurtheilen kann. Das Absitzen geht besonders rasch vor sich, wenn man den Kolben schräg legt.

Die Ausführung dreier Proben ist nur dann erforderlich, wenn der Mangangehalt ganz unbekannt ist. Kennt man die Grenzen, in denen er sich bewegen kann, so genügen deren zwei, und man geht sofort um nur je 1 ccm vorwärts. Wenn das Verfahren auch umständlich aussieht, so führt es doch rasch zum Ziel.

Diejenigen Metalle, welche mit dem Eisen legirt vorkommen, beeinflussen das Ergebniss der Titration entweder gar nicht oder nicht erheblich, da sie meist in nur geringen Mengen vorhanden sind. Kupfer wird durch Zinkoxyd voll-

ständig als Oxydhydrat gefällt und ist somit ohne Einfluss. Nickel erhöht das Resultat, wenn es in grösseren Mengen vorhanden ist, und muss desshalb vorher ausgefällt werden.

d. Phosphor. Die Phosphorbestimmung erfolgt stets nach der Molybdänmethode, die so bekannt ist, dass eine eingehende Beschreibung des Verfahrens hier wegfallen kann. Es dürfte aber zweckmässig sein, auf folgende beiden Punkte aufmerksam zu machen: 1) dass das Silicium in Form von Kieselsäure abgeschieden werden muss, da diese mit Molybdänsäure ganz ähnliche Niederschläge erzeugt wie Phosphorsäure, und 2), dass es nothwendig ist, für vollkommene Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure besonders Sorge zu tragen. Bei der Untersuchung von Roheisen richtet sich die einzuwägende Menge nach dem Phosphorgehalt und beträgt zweckmässig vom Thomasroheisen 0,5 g, von Giesserei- und Puddelroheisen 1—2 g, von Bessemerroheisen 5 g.

Glühmethode. Man löst die Einwage in 25 bezw. 50 oder 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, zuletzt unter Erhitzen in einem Erlenmeyerkolben oder in einer mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale bezw. Kasserole, dampft zur Trockne und zersetzt dies Nitrat durch Erhitzen auf dem Drahtnetze oder über der freien Flamme, wodurch nicht nur die Kieselsäure unlöslich, sondern auch aller Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird. Nach dem Erkalten löst man in 10—20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf, dampft zur Syrupkonsistenz ein, setzt 10 ccm Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser hinzu, filtrirt, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt mit Ammoniak, fügt 25 ccm Ammonnitratlösung (bestehend aus 1100 g Ammonnitrat, 300 g Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 und 1000 g Wasser) hinzu, erhitzt die etwa 100 ccm ausmachende Flüssigkeit zum Kochen und fällt mit 25 ccm Molybdänlösung. Man erhält die Lösung etwa 15 Minuten auf 80—90°, setzt 150 ccm ammoniakalisches heisses Waschwasser zu ($2^1/_2$ Proc.), lässt 15 Minuten abklären, hebt die klare Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab, bringt diesen und den Niederschlag aufs Filter, wäscht einmal mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) aus, löst den Niederschlag mit 10 ccm 50 Proc. Citronensäurelösung, wäscht mit ammoniakalischem Wasser nach und fällt mit 2 ccm Magnesiamischung. Sollte die Lösung von reducirter Molybdänsäure grün gefärbt sein, so wird diese durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wieder oxydirt.

Oxydationsmethode nach v. Reis. Anstatt durch Glühen kann die vollständige Oxydation des Phosphors auch mit Kaliumpermanganat erfolgen. Man löst wie oben angegeben in Salpetersäure, setzt 25 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 g in 1 l) und soviel Chlorammoniumlösung, dass 8—10 g Salz darin enthalten sind, hinzu behufs Lösung des ausfallenden Mangansuperoxydes, kocht bis die Flüssigkeit klar ist, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und verfährt nun weiter wie oben angegeben ist.

Da der Siliciumgehalt von Schweisseisen, Flusseisen und Stahl (etwa mit Ausnahme des Werkzeugstahles und mancher Bessemermetalle) sehr gering ist, so kann die Abscheidung der Kieselsäure unterbleiben. Die Eisenlösung wird vielmehr nach dem Behandeln mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium sofort mit Molybdänlösung versetzt und dann des Weiteren so verfahren, wie vorstehend beschrieben ist.

e. Schwefel. Die Bestimmung desselben beruht auf der Zersetzung des im Eisen gelösten Schwefeleisens unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Diesen letzteren lässt man entweder auf ein Silberblech oder auf Zeugläppchen, die mit Cadmiumacetat getränkt sind, einwirken (colorimetrische Proben von Eggertz und Wiborgh), oder man oxydirt ihn zu Schwefelsäure und fällt diese als Baryumsulfat. Letzterer Weg allein gibt richtige Resultate, aber auch nur dann, wenn der Lösungsrückstand, der fast immer noch etwas Schwefel enthält, aufgeschlossen wird.

Methode von Johnston und Landolt. 5 g feingepulvertes Eisen werden in den ungefähr $^1/_2$ l fassenden Kolben *A*, Fig. 5, gebracht und mit so viel Wasser übergossen, dass das zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte Glasrohr in dasselbe eintaucht. Man prüft zunächst, ob der Apparat dicht ist, indem man Hahn *f* öffnet und den im Ansatzstücke des Rohres *C* befindlichen Hahn schliesst. Nun lässt man aus *b*, während der Hahn bei *g* geschlossen ist, langsam Bromsalzsäure über die in *C* enthaltenen Glasperlen fliessen, so dass letztere ganz durchtränkt werden und dann aus dem Trichter *c* nach und nach 5—10 ccm starke Salzsäure in den Kolben eintreten. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von der Bromsalzsäure zu

Schwefelsäure oxydirt. Man lässt zeitweise — namentlich wenn die Bromlösung entfärbt wird — die im unteren Theil des Glasrohres *C* angesammelte Flüssigkeit in den unterstehenden Becherkolben abfliessen und neue Bromlösung oben hinzutreten. Hat die Gasentwickelung im Kolben *A* nachgelassen, so lässt man von Neuem Salzsäure hinzu und erwärmt schliesslich den Kolben unter gleichzeitigem Hindurch-



Fig. 5. Apparat zur Schwefelbestimmung von Johnston und Landolt.

leiten von Kohlensäure, welche in Flasche *a* mittelst Quecksilberchloridlösung von Schwefelwasserstoff befreit wird. Man erwärmt nach und nach bis zum Sieden, lässt schliesslich die ganze Bromlösung aus *C* in den Becherkolben fliessen, wäscht die Glasperlen mit Wasser nach und verdampft die erhaltene gesammte Flüssigkeit in einer Porzellanschale. Nach der Verjagung des Broms und der Salzsäure wird mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

Man kann die Glasröhre *C* auch durch eine gewöhnliche Bürette mit seitlichem Zuflussrohr oder im Nothfalle auch durch einen Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsapparat ersetzen. Der Stopfen, in welchem Trichter *b* sitzt, soll von Kork, nicht von Gummi sein. Er trägt zwei Durchbohrungen, von denen die zweite ein langes, gebogenes Glasrohr *d* enthält, um die Bromdämpfe in den Schornstein oder in ein mit Salzsäure gefülltes Gefäss, in welches die Röhre eben eintaucht, zu leiten.

Der Ersatz der Röhre *C* mit Glasperlen durch U- oder Kugelrohre ist nicht zu empfehlen, weil in ihnen der Schwefelwasserstoff mit den Bromdämpfen sich nach der Gleichung $H_2S + Br = 2\,HBr + S$ zersetzt und der dabei ausgeschiedene Schwefel sich an den Glaswänden niederschlägt, von denen er nicht vollständig wiederzugewinnen ist; der Schwefelwasserstoff muss vielmehr sofort in die oxydirende Flüssigkeit eintreten, wie in dem abgebildeten Apparat.

Die lästige Bromsalzsäure kann sehr gut auch durch Wasserstoffsuperoxyd, das mit Salzsäure haltbar gemacht ist, ersetzt werden.

Bei sehr genauen Analysen filtrirt man, um den im Rückstand verbleibenden Schwefel mit zu bestimmen, die im Lösungskolben befindliche Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, trocknet und schliesst ihn durch Schmelzen mit Salpeter und Soda auf. Die Lösung der Schmelze vereinigt man mit der Bromsalzsäure, scheidet die Kieselsäure ab und fällt im Filtrate mit Chlorbaryum.

f. Kupfer. Man fällt dasselbe aus der sauren Eisenchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff und wägt es als metallisches Kupfer. Ist auch eine Schwefelbestimmung auszuführen und man verfährt in der vorstehend angegebenen Weise, so hat man in der dabei erhaltenen Lösung schon die geeignete Chlorürlösung und kann nach dem Abfiltriren des Rückstandes sofort mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff beginnen.

Vorkommen des Eisens in der Natur. Verbreitung: Das quantitative Verhältnis der die Erdkruste einschliesslich Meer und Luft zusammensetzenden Elemente ist nach Clarke (Journ. of the Franklin Inst. **1890,** 419):

Sauerstoff	49,98 %	Natrium	2,28 %	Phosphor	0,09 %
Silicium	25,30 %	Kalium	2,23 %	Mangan	0,07 %
Aluminium	7,26 %	Wasserstoff	0,94 %	Schwefel	0,04 %
Eisen	5,08 %	Titan	0,30 %	Barium	0,03 %
Calcium	3.51 %	Kohlenstoff	0,21 %	Stickstoff	0,02 %
Magnesium	2,50 %	Chlor u. Brom	0,15 %	Cadmium	0,01 %

Alle übrigen Elemente treten in noch erheblich kleineren Mengen auf.

Da somit von allen Schwermetallen nächst dem Aluminium allein das Eisen einen überall verbreiteten Bestandtheil des uns zugänglichen Theiles unseres Erdballs ausmacht, so findet schon hierin die allgemeine Verwendung dieses Metalles seit den ältesten Zeiten und bei allen Völkern ihre ausreichende Erklärung. Die Annahme, dass, nachdem die Schwierigkeiten in der Darstellung des Aluminiums in der Neuzeit mehr und mehr überwunden sind, dieses noch um die Hälfte verbreitetere Metall dem Eisen jemals den Vorrang in der Verwendung streitig machen werde, ist sicher nicht ganz von der Hand zu weisen, doch dürfte der Eintritt einer Aluminiumzeit noch immer in recht weiter Ferne liegen.

Die natürlichen Eisenverbindungen. Die grosse Verwandtschaft des Eisens zu anderen Elementen ist die Ursache, dass es nicht wie viele andere Metalle in metallischem Zustande, gediegen, sondern stets in Verbindungen vorkommt. Allerdings wird an einzelnen Punkten der Erde zuweilen metallisches Eisen gefunden; aber dann ist es entweder ein Erzeugniss vergessener hüttenmännischer Thätigkeit aus früheren Jahrhunderten, oder, wenn dies ausgeschlossen ist, Meteoreisen, dessen chemische Zusammensetzung und Struktur unzweifelhaft den kosmischen Ursprung darthut. Die Eisenmeteoriten enthalten stets Nickel und zwar neben 89—95 Proc. Eisen meist 4—10, selten 10—15 Proc. und in geringen Mengen Kobalt, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und Chrom. Geschliffene und nachher geätzte Flächen zeigen eigenthümliche Figuren sich schneidender Linien und Liniengruppen, die nach ihrem Entdecker Widmannstätten genannt werden. Kein Mineral der Erde und kein künstlich dargestelltes Eisen weist solche auf.

Die natürlichen Verbindungen des Eisens sind vorwiegend oxydischer Natur; in zweiter Linie stehen die Sulfide. Da nur die ersteren zur Eisendarstellung unmittelbar verwendbar sind, können sie allein als Eisenerze angesprochen werden; die Sulfide dagegen sind als Schwefelerze zu betrachten. Vom hüttenmännischen Standpunkt aus lässt sich freilich der Begriff Erz ausdehnen auf eine Reihe anderer Stoffe, aus denen das Metall in gleicher Weise gewonnen wird, wie aus den eisenreichen Mineralien; es sind das die metallreichen Oxyde und Schlacken von gewissen Processen der Eisendarstellung, eisenreiche Rückstände von dem Auslaugungsverfahren anderer Metalle, wie z. B. des Kupfers und des Silbers und die Röstrückstände der Eisenkiese.

Als natürliche Eisenerze gelten nur folgende Mineralspezies:

Magneteisenstein = Fe_3O_4 mit 72,4 Proc. Eisen;
Rotheisenstein = Fe_2O_3 mit 70,0 Proc. Eisen;
Brauneisenstein = $Fe_4H_6O_9$ mit 60,0 Proc. Eisen;
Spateisenstein = $FeCO_3$ mit 48,3 Proc. Eisen.

Nur in seltenen Fällen findet man wirklich die den Formeln entsprechenden Eisenmengen in den Erzen; in der Regel sind sie mehr oder weniger mit anderen Mineralien, den Gangarten, durchsetzt und so innig verwachsen, dass eine mechanische Trennung ausgeschlossen ist, oder das Eisen wird in der Verbindung selbst durch andere Elemente vertreten, z. B. durch Mangan und Calcium im Spateisenstein, durch Chrom und Zink im Magneteisenstein, in welch letzterem Falle man allerdings dem Mineral auch andere Namen zuerkennt.

Eisenerze. a. Magneteisenerz. Sein Vorkommen beschränkt sich in der Hauptsache auf die ältesten geologischen Formationen; meist bildet es mächtige

Lager oder Lagerstöcke in Gneis, Eurit, Glimmerschiefer und Urkalk; seltener sind Gänge oder andere Formen der Lagerung, und unbedingt zu den Ausnahmen zu rechnen ist sein Auftreten in jüngeren Formationen, wie im Devon des Siegerlandes und Algiers. Die in den alpinen Schiefern wie im Urkalk und anderen älteren Gesteinen eingesprengten Oktaëder sind meist ganz rein, aber nicht immer genau der Formel entsprechend zusammengesetzt; der Gehalt an Eisenoxydul schwankt z. B. zwischen 25,04 Proc. (Oktaëder von Schwarzenstein im Zillerthal) und 33,88 Proc.; aber auch nicht krystallisirte Varietäten zeigen zuweilen ebenso hohe Grade von Reinheit. Die in technisch verwerthbaren Mengen auftretenden Erze sind jedoch vielfach mit Quarz, Augit, Hornblende, Chlorit, Epidot, Granat, seltener mit Kalkspat innig verwachsen, so dass sie meist sauren Charakter zeigen. Im Allgemeinen sind sie frei von schädlichen Bestandtheilen, besonders von Phosphor (unter 0,05 Proc.); nur die Erze von Grängesberg und Gellivara enthalten in Folge Beimischung von Apatit soviel davon, dass sie nicht zur Erzeugung von Bessemereisen taugen. Bemerkenswerth ist ferner das häufige Auftreten von Titansäure in einigen schwedischen und den norwegischen Magnetiten. Trotz der Beimengungen ist der Eisengehalt in der Regel hoch, selten unter 50 Proc. Mitteleuropa ist vergleichsweise arm an Magneteisenerz; was in Deutschland, Belgien, England und Frankreich davon verschmolzen wird, ist meist eingeführt, doch ist die Menge nicht sehr gross, da es den Ländern mit reichen Lagerstätten an Verkehrswegen mangelt. Um so bedeutender sind die Vorkommen in Schweden, am Ural, in Algier und in den Vereinigten Staaten Nordamerikas.

In Deutschland kommen nur die Magneteisensteine von Schmiedeberg in Schlesien, von Berggiesshübel im Erzgebirge, zu Rittersgrün bei Schwarzenberg, Schmiedefeld bei Suhl und am Büchenberge bei Elbingerode für die Eisenerzeugung einigermassen in Betracht. Die Gesammtförderung überschritt 1888 jedoch nicht 20 000 t.

Oesterreich besitzt kleinere Lagerstätten an verschiedenen Punkten Mährens, Böhmens, Oesterreichs und Tirols. Wichtiger sind schon die Vorkommen Ungarns bei Theissholz und Metzenseifen im ungarischen Erzgebirge sowie von Morawitza im Banat, welch letzteres in Reschitza verwertet wird.

Die in Sardinien bei St. Léon und Iglesias gewonnenen Magnetite werden in Frankreich (Givors und St. Etienne) verarbeitet.

Spanien liefert aus der Provinz Murcia, zwischen Malaga und Gibraltar, etwa 400 000 t jährlich.

Schweden. Mit wenigen Ausnahmen verhütten die schwedischen Hochöfen so gut wie ausschliesslich Magnetite und zwar nur die reinen, phosphorarmen; was an phosphorreicherem Erz gefördert wird, wie in Grängesberg und Gellivara, führt man aus. Der Schwefelgehalt der skandinavischen Erze ist sehr ungleich; da er von Schwefel- und Kupferkies herrührt, kann er durch sorgfältiges Rösten entfernt werden. Bemerkenswerth ist der Mangangehalt der kalkigen Magnetite, der beispielsweise im Erze vom Svartberge bis auf 15—20 Proc. Manganoxydul steigt und seine Verhüttung auf Spiegeleisen zulässt.

Die Gesammtförderung betrug 1888 rund 956 000 t, wovon
260 000 t auf die Provinz Kopparberg,
250 000 t „ „ „ Westmanland,
290 000 t „ „ „ Oerebro und
120 000 t „ „ „ Wermland entfallen.

Russland. Von gleicher Wichtigkeit, hinsichtlich der Verwendung aber nur den heimischen Hütten zugänglich, sind die Lagerstätten am Ostabhange des Ural Wisokaja Gora und Gora Blagodat; das Vorkommen ist von so ausserordentlicher Mächtigkeit (300 bis 800 m), dass Tunner eine jährliche Förderung von 750 000 t auf 1000 Jahre als gesichert annimmt. 1888 betrug die Gewinnung aber erst 650 000 t.

Algier. Die an der Nordküste Afrikas, südlich vom Hafenort Bône in der Grube Mokta el Hadid vorkommenden vorzüglichen Erze sind bislang meistens als Magnetite angesprochen worden; da sie aber nur 4—7 Proc. Eisenoxydul neben 78—80 Proc. Eisenoxyd enthalten, so können sie höchstens als ein Gemenge von Magnet- und Rotheisenstein, in dem noch dazu der letztere weit überwiegt, gelten. Die Förderung betrug 1888 im Ganzen 384 000 t.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Von den drei grossen Erzgebieten dieses Landes (das östliche, das vom oberen See und das südliche) ist es allein das erste, welches Magnetite führt; es erstreckt sich, in mehrere kleinere Gebiete zerfallend, westlich vom Lake Champlain von der kanadischen Grenze

nach Südsüdwest hin bis Pennsylvanien. Der nördliche Abschnitt zeigt Lager, die parallel zu den Gesteinsschichten verlaufen, im Gneis; das Erz ist grobkrystallinisch und theilweise durch Apatit verunreinigt. Es erstreckt sich vom Lake Champlain, an dessen Westgestade der Abbau hauptsächlich umgeht, über Hudson durch den ganzen Staat New-York nach Süden und lieferte in dem ersten Theile 1888 996000 t, wogegen auf die südlichen Gruben nur 65000 t entfallen. Von grösserer Wichtigkeit ist ferner der zweite Abschnitt im Staate New-Jersey mit einer Förderung von 445000 t und endlich der in Pennsylvanien liegende Bezirk, der südlichste, welcher 735000 t lieferte. Die ungeheuer grosse Förderung von zusammen 2241000 t gestattet einen Schluss auf den Umfang der Eisendarstellung dieser drei Staaten.

Im Anschluss an den Magneteisenstein müssen zwei andere Erze Erwähnung finden, da ihre chemische Constitution sie als Abarten desselben charakterisirt. Es sind dies der Franklinit und der Chromit. In ersterem wird das Eisenoxydul z. Th. durch Zinkoxyd, z. Th. durch Manganoxyd ersetzt, während im zweiten Magnesia für Eisenoxydul und Chromoxyd sowie Thonerde für Eisenoxyd eintreten. Die Formeln sind danach:

für Franklinit: $\left.\begin{matrix} 5\,(Zn\,Fe_2)\,O_4 \\ 2\,Fe_3O_4 \\ Mn_3O_4 \end{matrix}\right\}$ bezw. $\left.\begin{matrix} 8\,(Zn\,Fe_2)\,O_4 \\ 4\,Fe_3\,O_4 \\ Mn_3\,O_4 \end{matrix}\right\}$

für Chromit: $(Fe\,Mg)\,(Cr_2\,Al_2)\,O_4$
bezw. $(Fe\,Mg)\,(Cr_2\,Al_2\,Fe_2)\,O_4$
bezw. $(Fe\,Mg\,Cr)\,(Cr_2\,Al_2\,Fe_2)\,O_4$

Ersterer kommt in New-Jersey bei Franklin und Stirling vor und wird zunächst auf Zink, dann auf Eisen verhüttet; letzterer, der sich an den verschiedensten Punkten der Erde findet, wird theils auf Chrom und Chromverbindungen verarbeitet, theils im Eisenhüttenwesen als hochfeuerfestes Ofenfutter verwendet.

b. Rotheisenerz. Mit diesem Namen umfasst man zwei Mineralspezies, den Specularit oder Eisenglanz, der entweder in deutlichen Krystallen oder doch krystallinisch auftritt, sich durch grosse Reinheit auszeichnet, aber nur an wenigen Punkten, wie z. B. in Elba und am Ural in grossen Massen vorkommt. In Deutschland besitzt nur das Siegerland Gänge von erheblicherer Bedeutung. Die zweite Spezies ist der nicht krystallisirte, im allgemeinen derbe gemeine Rotheisenstein oder Hämatit von erdigem Bruch oder selbst mulmig. Als Abart ist der in runden Knollen, meist im erdigen Erz eingebettete rothe Glaskopf von radialfaserigem Gefüge anzusehen. Er bildet nie selbständige Lagerstätten und tritt in seiner Bedeutung dem gemeinen Rotheisenstein gegenüber sehr zurück. Bemerkenswerth ist seine grosse Reinheit. Endlich kommt der Rotheisenstein auch in oolithischer Form vor, z. B. an der Porta Westphalica und bei Caen in Nordfrankreich.

Wenn auch das Rotheisenerz meist stärker mit Nebenbestandtheilen durchsetzt ist, als das Magneteisenerz und sein Metallgehalt dadurch nicht selten unter 40, ja auf 30 Proc. herabgedrückt wird, so bewegt er sich bei den besseren Erzen doch gewöhnlich zwischen 40 und 60 Proc., wesshalb die Rotheisensteine im Allgemeinen zu den reichen Erzen gerechnet werden müssen.

Von den Nebenbestandtheilen ist die Kieselsäure der häufigste; demnächst folgt die Thonerde, so dass die Erze in den weitaus meisten Fällen sauren Charakter besitzen. Kalk und Magnesia sind, trotz des häufigen Vorkommens der Lagerstätten in kalkigen Formationen, seltenere Beimengungen; wo sie aber auftreten, erlauben sie auch die Verhüttung ärmerer Erze, die dann mit Vortheil den kieselsäurereicheren beigemischt werden.

Sowohl die geographische als die geologische Verbreitung des Rotheisenerzes ist eine viel grössere als die des Magnetites; denn man findet es nicht nur in der Urformation und den ältesten Schiefern, sondern in der ganzen Schichtenreihe der Uebergangsformationen, hauptsächlich im Kalk-, Grün- und Schalstein.

Wie der Magnetit die Grundlage für die gesammte Eisenindustrie Schwedens, des Urals und der Nordoststaaten Nordamerikas bildet, so ist der Rotheisenstein das Fundament des Eisengewerbes anderer Bezirke, wie z. B. des Lahn- und Dillgebietes in Hessen-Nassau, des Harzes, der englischen Provinzen Nord-Lancashire, Cumberland und Westmoreland, der Küstenländer des Mittelmeeres und mehrerer Gegenden der Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Deutschland. In erster Linie steht hier das Gebiet der Lahn und Dill mit nicht weniger als 546 Gruben und 75000 t Förderung im Jahre 1888. Die Lagerstätten gehören dem Oberdevon an und enthalten vorwiegend sehr dichte,

schwer reduzierbare Erze quarziger und thoniger Natur mit rund 0,5% Phosphor die weder zur Erzeugung von Bessemer- noch von Thomaseisen sich eignen und desshalb gegenwärtig nicht so guten Absatz finden als zu wünschen wäre. Etwas jünger sind die gleichfalls bedeutenden Ablagerungen in Westfalen bei Bredelar und Olsberg, in denen häufiger kalkige Erze neben quarzreichen gefunden werden. Aus dem übrigen Deutschland wären noch die Rotheisensteine des Harzes bei Elbingerode, Hüttenrode, Lauterberg, Thüringens bei Ilmenau und Elgersburg und des Erzgebirges bei Schwarzenberg zu erwähnen. Die Förderungen sind aber verhältnissmässig unbedeutend. Die rothen Oolithe von der Porta Westfalica sind bereits oben erwähnt worden.

Oesterreich-Ungarn ist arm an Rotheisensteinen; sie treten auf in Böhmen und Mähren bei Přibram, Rokičan, Pilseneč, Horzowitz in Böhmen und bei Mährisch-Neustadt und im Banat bei Moravitza mit Magneteisenstein zusammen. Die Förderung Böhmens an Roth-, Braun- und Thoneisenstein zusammen betrug 1888 nur 355000 t, diejenige Ungarns ebenfalls mit Magneteisenerz zusammen nur 135000 t.

Belgien. Einer im Eifler Kalk bei Jünkerath und Stadtkyll eingebetteten Ablagerung oolithischer Rotheisensteine schliesst sich die erheblich bedeutendere gleichartige im Schiefer bei Vezin nördlich von Namur an, der für die Hüttenwerke an der Maas, Sambre und Schelde von Bedeutung ist, aber jährlich noch nicht 200000 t liefert.

Frankreich ist an Rotheisenstein nicht viel reicher als an Magnetiten; die Lagerstätten sind verstreut und ohne erhebliche Bedeutung; sie lieferten 1888 zusammen 152000 t.

Italien liefert nicht unbeträchtliche Mengen vorzüglicher Glanzeisensteine von Elba, von wo sie zuweilen auch nach Deutschland gelangen; in der Hauptsache werden sie aber in den südfranzösischen Hütten verschmolzen. Die Mengen sind nicht kontrolirbar; im ganzen wurden 1887 an Eisenerzen 230000 t gewonnen.

Spanien. Obwohl die Provinz Cartagena am mittelländischen Meere bemerkenswerthe Mengen nach England, Belgien und Deutschland ausführt, so denkt der Hüttenmann doch, wenn von spanischen Rotheisenerzen die Rede ist, unwillkürlich an die mächtigen Ablagerungen vorzüglicher reicher und reiner Erze in der Provinz Biscaya, die sich in der Nähe des Hafenortes Bilbao finden, unter dem Namen Sommo rostro allgemein bekannt sind und einen grossen Theil der englischen, belgischen und deutschen Hütten versorgen. In der Regel besteht das Lager aus einem spatigen Rotheisenstein, dem sogen. Campanil, in den mächtige Adern eines feinkörnigen, erdigen Erzes von grosser Reinheit und hohem Metallgehalt, der Vena dulce, eingebettet sind. Imprägnationserze im Liegenden und Hangenden führen den Namen Rubio. Die Förderung, allerdings z. Th. aus Brauneisenerz bestehend, erreichte 1888 die ungeheure Menge von 3301000 t. Leider ist vorauszusehen, dass der Höhepunkt der Förderung überschritten ist und das Lager seiner baldigen Erschöpfung entgegengeht.

Russland. Die obenerwähnten Magnetite des Uralgebietes zeigen theilweise deutlich den Uebergang in Rotheisenstein, vorwiegend in Eisenglanz. Am bemerkenswerthesten sind die Ablagerungen von Nischne Tagilsk. An Roth- und Thoneisenerzen zusammen lieferte Russland 1888 109000 t.

England. Wenn die Hämatitlager Englands im Kohlenkalkgebiet von Nord-Lancashire und Cumberland an Mächtigkeit auch erheblich hinter denen des Sommo rostro zurückstehen, so übertrifft ihre Bedeutung für das Hüttengewerbe vieler Länder doch die spanischen. Ihre Reinheit verschaffte dem englischen Hämatiteisen den Ruf, das beste Material für den Bessemerprozess zu sein und führte es überall da ein, wo man ein gleichartiges Roheisen nicht aus heimischen Erzen erzeugen konnte, also vor allem in Deutschland und Belgien, deren Flusseisenerzeugung gleich der englischen lange Jahre fast ganz von ihnen gespeist wurde. Die Förderung betrug 1888 in Nord-Lancashire 1598000, in Cumberland 1124000, zusammen 2722000 t.

Algier. Schon oben ist erwähnt worden, dass die Erze von Mokta el Hadid ihres hohen Eisenoxydgehaltes wegen richtiger als Roth- denn als Magneteisensteine anzusehen sind. Die Fördermenge s. unter Magneteisenstein.

Griechenland ist neuerdings in die Reihe derjenigen Länder eingetreten, welche Eisenerze ausführen; darunter waren 1888 60000 t Rotheisensteine.

Vereinigte Staaten von Nord-Amerika. Die Magnetite der Nordoststaaten und des oberen Sees führen an manchen Stellen Einschlüsse von Rotheisensteinen; für sich treten die letzteren im Staate Missouri, sowie in den

südöstlichen Staaten Virginien, Alabama und Tenessee auf. Letztere sind erst neuerdings in die Reihen der eisenerzeugenden Länder eingetreten, haben aber ihre Industrie ganz rapid entwickelt. — Wie am oberen See bildet auch in Missouri Granit die Unterlage des eisenerzführenden porphyrartigen Melaphyrs. Das Erz tritt am Iron Mountain gangförmig, am Pilot knob als Lager auf; in beiden Fällen ist es Eisenglanz.

Die Förderung belief sich 1888

am oberen See	im Marquette-Bezirk	auf . . .	1 953 000 t
	im Menomenee-Bezirk	„ . . .	1 184 000 t
	im Gogebic-Bezirk	„ . . .	1 448 000 t
	im Vermilion-Bezirk	„ . . .	520 000 t
	zusammen	auf . . .	5 105 000 t
in Missouri		auf . . .	221 000 t
in den Südstaaten		„ . . .	444 000 t

Canada besitzt gleichfalls grosse Reichthümer an Rotheisensteinen und auch Cuba liefert nicht unbeträchtliche Mengen (1888 201 000 t) an die nordamerikanischen Hütten.

Wie Franklinit und Chromit dem Magnetit, so schliesst sich das Titaneisenerz dem Hämatit in chemischer Hinsicht eng an. Es ist als ein Eisenoxyd zu betrachten, im dem ein Atom Eisen durch Titan, bzw. durch dieses und Magnesia ersetzt ist. Man unterscheidet folgende drei Arten:

a. $FeTiO_3$, b. $FeTiO_3$, + $MgTiO_3$ und c. $mFeTiO_3 - nFe_2O_3$.

c. Brauneisenerz. Man versteht darunter alle wasserhaltigen Eisenoxyde von brauner Farbe und braunem Strich. Obwohl für das Hüttenwesen hauptsächlich nur der Limonit = $Fe_4H_6O_6$ in Betracht kommt, so müssen doch auch die anderen beiden Hydratstufen Erwähnung finden, da sie entweder mit ersterem zusammen vorkommen oder, wenn selbständig auftretend, doch dem Limonit gleich behandelt werden. Goethit = $Fe_2H_2O_4$ krystallisirt und bildet meist nur dünne Ueberzüge auf anderen Mineralien. Zuweilen hat er mehr Wasser, als die Formel angiebt, bildet nierenförmige Gestalten von radialfasriger Struktur und heisst dann Lepidokrokit. Der Xanthosiderit oder das Gelbeisenerz ist $Fe_2H_4O_5$, der durch Aufnahme von einem Atom Thonerde für Eisen in Beauxit, $FeAlH_4O_5$ übergeht.

Limonit (und Xanthosiderit) krystallisirt nicht, bildet aber häufig kuglige, nierenförmige Gestalten von radialfasrigem Gefüge, die man mit dem Namen brauner Glaskopf belegt; meist tritt er derb, mit erdigem Bruche, häufig (und zwar viel öfter als Rotheisenstein) mulmig auf.

Neben den vorgenannten, ihres Vorkommens in mehr oder weniger alten Gebirgsformationen wegen Bergerze genannten Formen sind noch die aus eisenhaltigen Lösungen durch Mitwirkung der Luft, vielleicht auch von Mikroorganismen, niedergeschlagenen oolithischen Erze (Minette, Bohnerze) und die Rasen- und Seeerze zu erwähnen.

Das Vorkommen der Brauneisenerze ist sowohl in geologischer als in geographischer Hinsicht ein sehr mannigfaltiges; man findet sie in allen Formationen, von den ältesten bis zu den jüngsten; ja z. Th. bilden sie sich noch gegenwärtig (Rasen- und Seeerze), und in allen Ländern werden sie gewonnen. Sie sind als sekundäre Erzeugnisse entweder aus Schwefelkies oder aus Eisenspat durch Oxydation entstanden und lagern dann z. Th. noch an der ursprünglichen Stelle, oder sie sind durch Wasser weiter transportirt und durch Einschwemmung anderer Stoffe (Sand, Thon) mehr oder weniger verunreinigt, oder endlich haben sie sich, wie schon oben erwähnt, aus wässerigen Eisenlösungen niedergeschlagen. — Neben dem Eisenoxydhydrat enthalten die durch Verwitterung von Kiesen entstandenen häufig noch mehr oder weniger Schwefel, ferner Zink und Kupfer (letzteres oft als Malachit), wenn die Ursubstanz mit Sulfiden dieser Metalle gemischt war. Aus den Spateisensteinen sind die mit ihnen gemengten Kalk- und Magnesiacarbonate meist ausgelaugt, Eisen- und Mangancarbonat oxydirt und zurückgeblieben, so dass sich der häufige und oft sehr bedeutende Mangangehalt der Limonite leicht erklären lässt. Der für die Verwendung zu Bessemereisen häufig zu hohe Phosphorgehalt ist auf eine Infiltration aus den Gesteinen, welche die Lagerstätten einschliessen, und die an der Auslaugung sich beteiligten, zurückzuführen. Bemerkenswert ist in dieser Beziehung das Vorkommen der Phosphorite im Lahngebiete in denselben Gesteinen, die auch die Eisenerzlager bergen. Rasenerze und Oolithe verdanken ihren Phosphorgehalt den bei ihrer Entstehung betheiligten Organismen.

Die Zahl der Fundpunkte von Brauneisenstein ist so gross, dass unmöglich auch nur die wichtigeren namentlich aufgeführt werden können und man sich auf die Erwähnung einzelner besonders charakteristischer Lagerstätten beschränken muss.

Deutschland. In der Gegend von Aachen und in der belgischen Provinz Limburg in den Thälern des hohen Venn auftretende Erze mit beträchtlichem Zinkgehalte sind wichtiger für die belgischen, als für die deutschen Hütten, von denen nur die Concordia in Eschweiler sie verhüttet.

Der Entstehung und in Folge dessen auch im Zinkgehalt den vorstehenden ähnlich sind die Erze der Schwelmer Berge und die von Bergisch-Gladbach.

Im Siegener Bezirk haben die Brauneisenerze ebenso ausgedehnte Verbreitung wie die Spateisensteine, sind der Menge nach aber nicht so sehr entwickelt, wie diese, am meisten in den Gruben von Horhausen. Bedeutender ist die Förderung der südlicher gelegenen Bezirke der Lahn, des Taunus und des Westerwaldes, die etwa 250 000 t jährlich erreichen mag. Die hohen Erwartungen, welche man seiner Zeit an die Auffindung dieser Brauneisensteine knüpfte, haben sich nicht verwirklicht, da sie für die Bessemereisenerzeugung zu reich, für die Thomasroheisendarstellung zu arm an Phosphor sind.

Im Gegensatz zu diesen spielen die mulmigen Erze vom Hüggel, südlich von Osnabrück, entstanden durch die Verwitterung und Auslaugung eines Gemenges von Kalk-, Magnesia-, Eisen- und Mangancarbonat, das in der Teufe noch unverändert ansteht und als Zuschlagserz verwertet wird, seit der Einführung des Bessemerprocesses in Deutschland eine hervorragende Rolle für die Erzeugung phosphorarmen Bessemerroheisens. Sie sind z. Th. recht eisenarm (28 Proc.) und sauer, aber bei der Massenhaftigkeit des Vorkommens durch Tagebau billig zu gewinnen. Obwohl die werthvolleren Theile der mächtigen flötzartigen Lagerstätte ihrer Erschöpfung entgegen gehen, lieferte dieselbe 1888 doch noch 124 000 t.

Die übrigen Vorkommen Mitteldeutschlands im Teutoburger Walde, im Harze, in Thüringen, Sachsen sind ohne erhebliche Bedeutung.

Anders verhält es sich mit den in der Triasformation auftretenden mulmigen, thonreichen, theils zinkischen, theils dolomitischen oberschlesischen Erzen, die sich bis weit nach Polen hinein vorfinden und die Grundlage des dortigen Eisenhüttenbetriebes bilden. Trotz der nicht unbedeutenden Fördermenge von 675 000 t im Jahre 1888 erfordert der Umfang der oberschlesischen Roheisendarstellung die Einfuhr vieler Erze aus Ungarn, Oesterreich, sowie aus Schweden.

Von durchaus anderem Charakter als die bisher erwähnten Vorkommen sind die im Jura auftretenden Oolithe und Bohnerze, welche sich stets durch hohen Phosphorgehalt und häufig stark thonige Beimengungen auszeichnen. Während die ersteren bestimmte Schichten des Gebirges bilden, sind letztere lokale Anhäufungen runder oder unregelmässig gestalteter Körner mit oder ohne Bindemittel.

Die grossartigste Ablagerung bilden die Oolithe unter dem Namen Minette in Luxemburg und Lothringen; 1888 förderte ersteres 3 262 000 t, letzteres 2 805 000 t. Früher nur schlecht zu verwerthen, da der hohe Phosphorgehalt das Roheisen für die meisten Zwecke unverwendbar oder zum wenigsten minderwerthig machte, haben sie nach der Erfindung des Thomasprocesses die höchste Bedeutung erlangt und werden in ausserordentlich grossen Mengen nach Frankreich (das übrigens selbst noch Antheil an den Ablagerungen hat), Belgien und Westfalen ausgeführt. Aehnliche Erze finden sich in der bayerischen Provinz Oberpfalz, deren Förderung aber nur 107 000 t erreicht.

Bohnerze finden sich in dem Tieflande nordwestlich vom Harze bei Ilsede, Salzgitter und Othfresen (1888 wurden gefördert 292 000 t), in unbedeutenderen Mengen bei Veckerhagen und Homberg in Hessen, sowie bei Wasseralfingen in Württemberg.

Was endlich die Rasenerze anlangt, so sind diese zwar in der ganzen norddeutschen Tiefebene sehr verbreitet, bei ihrer Lagerung unmittelbar unter der Ackerkrume oder auf der Sohle von Torfmooren auch leicht zu gewinnen und haben bereits im vorigen Jahrhundert an vielen Orten den Anlass zu zahlreichen kleinen Hochofenbetrieben für Gusswaarenerzeugung gegeben; nachdem aber die besseren Ablagerungen in Nordwestdeutschland und Holland durch die gesteigerte Erzeugung phosphorreichen Roheisens für den Thomasbetrieb so gut wie verbraucht sind, ist ihre Bedeutung wesentlich geringer geworden. Die erwähnten kleineren Hochofenwerke sind, mit wenigen Ausnahmen, schon seit Jahrzehnten ausser Betrieb.

Oesterreich-Ungarn. Sowohl in Böhmen als in Mähren (Přibram, Pilsen, Rokičan, Mährisch Trübau) wie auch am Kärthner und steyerischen Erzberge, in Tirol, bei Telek in Ungarn u. a. a. Orten treten Brauneisensteine, meist in älteren Formationen z. Th. als Umwandlungsprodukte des Spateisensteins auf, doch sind die

Mengen in den statistischen Angaben nicht von denen der anderen Erze getrennt. Ebensowenig lassen sich zahlenmässige Angaben über die Brauneisensteinförderungen Belgiens, Italiens und anderer Staaten machen.

Frankreich gewann 1887 in den an Lothringen angrenzenden Departements Meurthe und Moselle 1 953 000 t, im Ganzen 2 182 600 t Minette und anderwärts 193 000 andere Brauneisensteine, davon in Gard (1888) 88 000 t.

Nach Russland setzen sich, wie oben erwähnt, die oberschlesischen Ablagerungen fort, aus denen in Polen 1885 135 000 t gewonnen wurde, während der Moskauer Bezirk 140 000 t und Finnland 30 000 t See- und Rasenerze, zusammen etwa 300 000 = 27 Proc. der Gesammteisenerzförderung lieferte.

In Schweden kommen nur Seeerze vor, 1887 etwa 1200 t.

Grossbritannien. Der Jura, der in Cleveland die bekannten grossartigen Lager von körnigem Thoneisenstein enthält, führt südlicher Brauneisenerze, von denen in Northamptonshire 1888 1 245 000 t, in Lincolnshire 1 518 000 t, in Leicestershire, Wiltshire, Oxfordshire und Rutlandshire 727 000 t, zusammen 3 490 000 t gewonnen wurden. Hierzu treten aus anderen Provinzen mit gangförmigen Lagerstätten noch 130 000 t.

Nord-Amerika. Gegenüber Magnet- und Rotheisenerz treten die Brauneisensteine der Menge nach sehr zurück; nur der Ohio- und der Salisburybezirk liefern solche, der letztere 1888 etwa 40 000 t.

d. Spateisenerz. Infolge des Isomorphismus von Eisencarbonat mit Kalk-, Magnesia- und Mangancarbonat vertreten sich diese Verbindungen gegenseitig und kommen in den entsprechenden Mineralien fast stets gemischt vor; Eisencarbonat enthält desshalb fast stets auch Kalk und Mangan, seltener Magnesia. Seine Entstehung ist aus wässerigen Lösungen herzuleiten und man muss es unbedingt als eine der primären Formen der Eisenerze ansehen, wie den Eisenkies. Wo Eisencarbonat mit Roth- und Brauneisenstein zusammen auftritt, bildet es immer den ältesten, ursprünglichen Theil der Lagerstätte, die Oxyde dagegen den secundären Theil. Man unterscheidet zwei Arten des Erzes, den krystallisirten oder krystallinischen Spateisenstein von grauer, zuweilen gelblicher und röthlicher Farbe und eine erdige, mit Thon oder Mergel innig durchwachsene amorphe Abart, den Thoneisenstein, der im Steinkohlengebirge nicht selten mit kohliger Substanz gemischt ist, desshalb schwarz aussieht und Kohleneisenstein genannt wird. Wegen des häufigen Vorkommens kugeliger und flach gedrückter runder Absonderungen wird der Thoneisenstein auch Sphärosiderit genannt.

Die Lagerstätten des Spateisensteins sind meist Gänge, aber auch Lager und massige Stöcke, welche gleichzeitig Bleiglanz, Kupfer- und Schwefelkies, Fahlerz und Arsenkies führen. Kupferkies ist die häufigste Verunreinigung. Die Beimengungen von Quarz und Kalkspat erniedrigen den Durchschnittsgehalt auf 30 bis 40 Proc. Der Reinheit von Phosphor und dem Gehalt an Mangan verdankt der Spateisenstein die Beliebtheit zur Darstellung von Qualitätseisen und Stahl. Wegen des höheren Gehaltes an erdigen Bestandtheilen bewegt sich der Eisengehalt des Thoneisensteines in niedrigeren Grenzen, zwischen 20 und 40 Proc.; als Verunreinigung enthält er Kalkphosphat, im Kohleneisenstein daneben oft erhebliche Mengen Schwefelkies.

Das Spateisenerz gehört zu den Mineralien, die am längsten der Eisendarstellung dienen; denn die noch heute so mächtigen Vorkommen in den Alpen sind schon von den Römern abgebaut worden.

Deutschland. Die hervorragendsten und für einen ganzen Hüttenbezirk seit Jahrhunderten die Grundlage der Eisengewinnung bildenden Lagerstätten (Gänge) führt das Siegerland; doch erstrecken sich dieselben noch weit über diesen engeren Bezirk hinaus auf den Westerwald. Die Förderung, die allerdings z. Th. auch aus Braun- und Rotheisenerz besteht, betrug 1888 noch 1 080 000 t, früher nicht unbeträchtlich mehr. Die Erze werden nicht allein im Siegenschen verhüttet, sondern zum grossen Theil nach der Ruhr ausgeführt. Eigentliche Spateisensteine liefert ausserdem noch der Mittelharz vom Büchenberge bei Elbingerode und Thüringen in Kamsdorf. Auch südlich der Ruhr werden geringe Mengen gewonnen. Unter den Thoneisensteinlagerstätten sind die bedeutendsten die Flötze von Kohleneisenstein im Ruhrkohlenbecken, deren Ausbeute aber bei Weitem nicht den Umfang erreicht hat, den man bei ihrer Auffindung erwartete. Trotzdem ist die Förderung nicht unbedeutend, da sie 1888 immerhin 330 000 t betrug. Auch im sächsischen Kohlengebirge kommen kleine Mengen Sphärosiderit vor, dessgleichen im oberschlesischen. Auch an manchen anderen Orten Deutschlands werden Thoneisensteine gewonnen; ihre Menge ist aber wenig von Belang.

Oesterreich-Ungarn. Die überwiegende Förderung Oesterreichs besteht in Spateisenerz, das in Steyermark, Kärnthen und andern Alpenländern gewonnen wird; im Jahre 1888 betrug sie mindestens 600 000 t. Thoneisenstein liefert Böhmen. Die Förderung Ungarns ist in der Statistik nicht angegeben; in Oberungarn gewinnt man vorwiegend Spat, der aber nicht allein an Ort und Stelle verschmolzen, sondern in den jüngeren Jahren in beträchtlicher Menge nach Schlesien ausgeführt wird. Die Menge mag immerhin auf 350 000 t angenommen werden können.

Frankreich besitzt nur in den Alpen und Pyrenäen Spateisensteine, deren aber nur 52 000 t in 1887 gefördert wurden.

Russland hat keine eigentlichen Spateisenerze, wohl aber Thoneisensteine im Steinkohlengebirge von Jekaterinoslaw und im Lande der donischen Kosaken. Die Menge ist nicht bekannt.

Grossbritannien. Von allen Eisenerzförderungen dieses Reichs steht die von Yorkshire, dem sogenannten Cleveland-Distrikte, wo im mittleren Lias ein 5—6 m mächtiges Lager körnigen Thoneisensteines ausgebeutet wird, weit im Vordergrunde. Das Erz enthält zwar nur 24—25 Proc. Eisen und ist reichlich phosphorhaltig, aber bei der Massenhaftigkeit des Vorkommens hat es die grossartigste Hochofenindustrie der Welt entstehen lassen. Die Förderung betrug 1888 volle 36 Proc. der Gesammtförderung des Reiches, dem Gewichte nach 6 290 000 t; seit 1883 ist sie um 1 580 000 t zurückgegangen. Die Steinkohlenformation liefert Thoneisensteine in Nordstaffordshire (1888 1 970 000 t) und Shropshire, Kohleneisensteine in Schottland (1888 1 445 000 t), in Summa, einschliesslich der kleineren Mengen von Südwales und Monmouthshire, 3 795 000 t = 22 Proc. der Gesammtförderung.

Vereinigte Staaten. Solange in diesem weiten Gebiete sehr reiche Eisenerze in den ungeheuren Mengen zur Verfügung stehen, wie es jetzt der Fall ist, werden ärmere nicht nur nicht aufgesucht, sondern, wo sie aufgeschlossen sind, nicht einmal abgebaut; es kann desshalb nicht wundernehmen, dass die Förderung an Thon- und Kohleneisensteinen sehr gering ist und nur in einem einzigen kleineren Gebiete, in Ohio, statt hat. Sie betrug 1887 103 000 t. Eigentliche Spateisensteine sind bisher nicht bekannt.

e. Schmelzmaterialien künstlicher Herkunft. Diese sind entweder eisenreiche Schlacken von der Schmiedeeisen- und Stahlbereitung (Puddel- und Schweissschlacken), Abgänge von der mechanischen Bearbeitung des Eisens (Hammerschlag, Walzsinter) oder Rückstände chemischer Betriebe, in erster Linie von der Röstung der Eisenkiese (Kiesabbrände), von der Kupfergewinnung aus diesen (Auslaugungsrückstände) und in geringer Menge auch von der Alizarindarstellung. Der Eisengehalt der Schlacken pflegt zwischen 50 und 60 Proc. zu schwanken; der des Hammerschlages, der Auslaugungsrückstände und reiner Kiesabbrände ist meist 60 Proc. und mehr. Die Mengen derselben lassen sich nicht feststellen. Von recht erheblicher Bedeutung sind die Abbrände spanischer Kiese von Riotinto, von denen 1888 1 403 000 t gefördert wurden, mit einem Rückstand, der etwa 1 050 000 t Eisenerz entspricht.

Uebersicht der gesammten Eisenerzförderung.

Land	Jahr	Menge	Anteil
Grossbritannien	1888	14 824 000 t	29,0 %
Vereinigte Staaten von N.-A.	1887	11 684 000 t	22,9 „
Deutschland und Luxemburg	1888	10 665 000 t	20,8 „
Spanien	1887	6 796 000 t	13,3 „
Frankreich	1887	2 579 000 t	4,3 „
Russland	1886	1 043 000 t	2,4 „
Schweden	1887	903 000 t	1,8 „
Oesterreich	1887	847 000 t	1,7 „
Ungarn	1886	635 000 t	1,5 „
Algier	1887	438 000 t	0,9 „
Italien	1886	209 000 t	0,4 „
Belgien und Niederlande	1887	185 000 t	0,4 „
Cuba	1885	113 000 t	0,2 „
Canada	1887	78 000 t	0,2 „
Griechenland	1883	57 000 t	0,1 „
Schweiz	1886	19 000 t	0,1 „ (zusammen Schweiz bis Norwegen)
Asien	1888	16 000 t	
Australien	1888	13 000 t	
Portugal	1883	12 000 t	
Norwegen	1886	200 t	
Zusammen		51 116 200 t	100 %.

Analyse der Eisenerze und Zuschläge. Die qualitative Untersuchung erstreckt sich in der Regel nur auf diejenigen Stoffe, welche den Werth der Erze beeinträchtigen (Phosphorsäure, Schwefel, Kupfer, Zink, Antimon, Arsen) oder ihn zu erhöhen geeignet sind, wie z. B. Mangan. Sie wird durchaus nach den allgemein üblichen Regeln vorgenommen und bedarf daher einer besonderen Betrachtung nicht.

Quantitative Analyse. Vollständige, auf alle Bestandtheile der Erze und Zuschläge sich erstreckende Analysen sind nicht häufig auszuführen, z. B. nur dann, wenn man es mit der Verarbeitung noch nicht genügend bekannter Rohstoffe zu thun hat als Grundlage für die Möllerberechnung oder behufs Abschlusses von Erzankäufen. Dagegen gehört die Feststellung des Eisengehaltes oder des Mangans, Phosphors, Schwefels, Kupfers, Zinkes, der Kieselsäure, der Nässe zu den regelmässigen Arbeiten behufs Kontrolle der Erzlieferungen und des Betriebes.

Einen sehr wichtigen Punkt bildet die Probenahme, da die Arbeit des Chemikers nur dann zu brauchbaren, Täuschungen ausschliessenden und niemand benachtheiligenden Ergebnissen führen kann, wenn die ihm übergebene Probe wirklich dem Durchschnitte des Haufwerks entspricht. Ein solcher ist aber häufig nur schwierig herzustellen. Je feinstückiger und gleichartiger die Erze sind, desto leichter ist die Aufgabe; es genügt dann, von jedem Wagen eine gewisse Menge, vielleicht einige Kilogramm Erz zu entnehmen, aufzusammeln und nach einer gewissen Zeit (wöchentlich) oder nach der Anfuhr einer im Voraus vereinbarten Menge eine Durchschnittsprobe herzustellen. Von grobstückigem Material (z. B. spanische Rotheisensteine, Zuschläge) eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten ist sehr schwer, weil die Stücke oft sehr verschieden zusammengesetzt sind und es nicht möglich ist, die Stücke verschiedener Beschaffenheit in den richtigen Mengenverhältnissen zu entnehmen. Dann bedient man sich am besten der Stichprobe, d. h. man verabredet mit dem Lieferanten einer grossen Menge, z. B. einer Schiffsladung, eine bestimmte, bereits unterwegs sich befindende Wagenladung als massgebend gelten zu lassen. Diese Ladung wird dann von der übrigen Sendung abgesondert, möglichst weit zerkleinert und aus ihr eine Durchschnittsprobe entnommen.

Die Reduktion der ganzen Menge auf das Probequantum erfolgt nach der allbekannten Weise des mehrmaligen Mischens über den Kegel und Viertheilen des ausgebreiteten Erzes, bis die Probe etwa 1—2 kg beträgt. Diese zerkleinert man in einem eisernen Mörser bis auf etwa Hirsekorngrösse und behandelt sie weiter wie vorher, bis endlich eine entsprechend kleine, dem Analytiker zu übergebende Probe übrig bleibt. Das grösste Korn derselben soll bei Proben

von weniger als	. . . . . 100 g	nicht mehr als	0,5 mm
„ mehr „	. . . . . 100—500 g	„ „ „	1 mm
„ „ „	. . . . . 500—1000 g	„ „ „	2 mm
„ „ „	. . . . . 1000—2000 g	„ „ „	3 mm

Durchmesser haben.

Von Rasenerzen und kalkigen Eisensteinen ist, wegen der ungleichen Vertheilung des Kalkes, die Probe noch im Achatmörser feinzureiben. Eine gleiche Menge Probematerial erhält der Verkäufer, und eine dritte wird für allenfalls nöthig werdende Schiedsproben versiegelt. Diese Proben sind vor dem Einwägen noch soweit zu zerreiben, dass sie durch ein Sieb mit etwa 1/2 mm weiten Maschen gehen. Für gewisse Bestimmungen ist es zweckmässig, grössere Proben zurückzubehalten.

a. Bestimmung des Wassers bezw. Glühverlustes. In der Regel handelt es sich nur um die Bestimmung der Feuchtigkeit, die man mit möglichst grossen, ganz frischen Proben in einem Trockenschrank für Roth- und manganarme Brauneisensteine bei 110°, für manganreiche Brauneisensteine bei 100° und für torfhaltige, mulmige Rasenerze bei 90° vornimmt. Soll ausnahmsweise der Gehalt an Constitutionswasser in Brauneisensteinen bestimmt werden, dann erfolgt dies, falls die Erze frei sind von Carbonaten und Eisenoxydul, durch allmählich gesteigertes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht. Findet jedoch in Folge Anwesenheit der genannten Verbindungen eine Abgabe von Kohlensäure oder Aufnahme von Sauerstoff statt, so kann das Wasser nur durch Auffangen im Chlorcalciumrohr oder in einem ähnlichen Apparate bestimmt werden. Man bringt dann 1 g des feingepulverten Erzes in ein Stück Verbrennungsrohr, erhitzt dieses und leitet einen Strom getrockneter Luft darüber. Bei Gegenwart von organischer Substanz, wie sie sich z. B. in Rasenerzen stets findet, ist eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich. Viel häufiger wird die Bestimmung des Glühverlustes, also der Summe von Wasser, Kohlensäure und etwa vorhandener or-

ganischer Substanz verlangt, weil man aus diesem und dem Eisenoxyd- bezw. Eisenoxydulgehalt auf die Menge der schlackenbildenden Bestandtheile des Erzes schliessen kann.

b. Lösen der Erze. Das beste Lösungsmittel ist rauchende Salzsäure, welche man bei 50° in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln auf das sehr fein gepulverte Erz einwirken lässt. Die für die Gewichtsanalyse und manche Titrirmethoden erforderliche Oxydation des Eisenoxyduls nimmt man gleichzeitig durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat vor. Falls die Lösung für die darauf folgenden Operationen besser eine schwefelsaure ist, so bedient man sich der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten concentrirten Schwefelsäure und erwärmt bis auf 100°.

Wird der ungelöste Rückstand nicht weiss, sondern bleibt er gefärbt, so verdünnt man die Lösung, filtrirt sie ab und schliesst den Rückstand entweder mit Natriumkaliumcarbonat auf, oder man feuchtet ihn nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit ein Paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure an und löst die Kieselsäure mit Flusssäure. Nach dem Abdampfen bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure fügt man die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Lösung der Erze in Schwefelsäure wird ausserordentlich erleichtert durch vorhergehende Reduktion zu Metall; diese kann sowohl mit Wasserstoff oder Leuchtgas als mit Zinkstaub erfolgen. Behufs Ausführung des ersteren Verfahrens bringt man das abgewogene Erz in einem Platin- bezw. Porzellanschiffchen oder auf einem gebogenen Kupferblech in ein Stück Verbrennungsrohr, spannt dieses in eine Klemme, leitet das Gas darüber und erhitzt es mit einem bis zwei Gasbrennern auf Rothglut. Der Gasstrom muss so stark sein, dass am offenen Ende des Rohres eine kleine Flamme brennt. Nach 10—15 Minuten ist die Reduktion erfolgt. Das Lösen nimmt man dann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) vor, in welche man das im Gasstrom erkaltete Schiffchen möglichst rasch einträgt.

Nach dem zweiten Verfahren von Donath und Jeller wird das feingeriebene Erz in einem Porzellantiegel mit dem ungefähr gleichen Volumen Zinkstaub gemengt, mit etwas ebensolchem bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 5—8 Minuten lang heftig geglüht. Die Reaktion ist so energisch, dass man das Erglühen des Inhaltes durch die Tiegelwand hindurch bemerken kann. Damit die Reduktion vollständig werde, müssen oxydulhaltige Erze vorher durch Befeuchten mit Ammoniumnitrat und nachheriges Glühen in lediglich Oxyd enthaltende umgewandelt werden. Der Eisengehalt des Zinkstaubes ist vorher zu bestimmen.

c. Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure. Beim Verschmelzen gut bekannter Erze genügt häufig die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (aus Kieselsäure, Quarzsand, Schwerspath, Thon und unzersetztem Nebengestein bestehend) und des Eisens zur Kontrole. Man verdünnt dann die auf eine der oben angegebenen Arten hergestellte Lösung, filtrirt und glüht den Rückstand im Platintiegel über der Gebläselampe. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so dampft man zweimal zur Trockne, löst in Säure, filtrirt und glüht. Da die Kieselsäure fast nie vollkommen rein ist, so empfiehlt es sich, sie nach dem Wägen mit Flusssäure wegzudampfen, die Schwefelsäure abzurauchen, den Rest durch kohlensaures Ammoniak zu verjagen und den Rückstand kräftig zu glühen. Die Gewichtsabnahme entspricht der reinen Kieselsäure. Bei Anwesenheit von Baryt und Thon schliesst man den Rückstand vor dem Abdampfen mit kohlensaurem Natronkali auf.

d. Eisen. Die maassanalytische Bestimmung des Eisens erfolgt entweder durch Reduktion oder durch Oxydation mittels einer Titerflüssigkeit. Da die meisten Eisenerze Oxyd oder doch etwas oxydhaltig sind (selbst die Spate sind davon nicht immer frei), auch beim Lösen die Oxydation nur durch besondere Vorsichtsmassregeln ausgeschlossen werden kann, somit jeder Zeit dem Titriren eine Reduktion vorausgehen muss, falls eine Oxydationsmethode in Anwendung kommen soll, so zieht Verfasser das oben zuerst genannte Verfahren, d. h. die Zinnchlorür-Methode, allen anderen vor. Da aber auch die Chamäleon-Methode und die Kaliumbichromat-Methode viele Anhänger haben, so sollen auch diese beschrieben werden.

Zinnchlorür-Methode. Man bedarf hierzu 1. eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zum Titerstellen, die aus 10,04 g weichem, metallisch reinem Draht durch Lösen in Salzsäure, Oxydiren mit Kaliumchlorat und Verjagen jeder Spur freien Chlors in Siedehitze erhalten wird. Man verdünnt sie auf 1 Liter; 2. eine Zinnchlorürlösung, von der 1 ccm nahezu 1 ccm Eisenchloridlösung reducirt. Sie wird durch solange andauerndes Erhitzen granulirten Zinns mit concentrirter Salzsäure, bis kein Wasserstoff sich mehr bildet und durch Verdünnen mit 9 Vol. verdünnter Salzsäure (1 : 2) erhalten; 3. eine Lösung von Jod in Jodkalium, die

etwa 10 mg Jod in 1 ccm enthält. 1 Volumen derselben entspricht ungefähr $^2/_5$ Vol. Zinnchlorür. Man stellt nun einmal den Wirkungswerth der Jodlösung zum Zinnchlorür und dann die des letzteren zum Eisenchlorid fest. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt: $Fe_2 Cl_6 + Sn Cl_2 = Sn Cl_4 + 2 Fe Cl_2$.

Der Titer ist ein empirischer, weil Zinnchlorürlösung nicht unveränderlich ist. Man schützt sie vor rascher Oxydation dadurch, dass man sie in einer Standflasche mit Tubus und Abflussvorrichtung am Boden aufbewahrt, die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit der Leuchtgasleitung in Verbindung steht. Die Titration findet in fast siedender, stark saurer Lösung statt. Da gegen das Ende hin die Reaktion langsam verläuft, so muss man dem Zinnchlorür zur Einwirkung Zeit lassen. Manche Chemiker begnügen sich mit dem Eintritt der Entfärbung als Index; sicherer und genauer ist es, einen geringen Ueberschuss an Zinnchlorür zuzusetzen und nach dem Verdünnen und Abkühlen unter Zusatz von Stärkekleister denselben mit Jodlösung zurückzumessen.

Da bei dieser Methode zweckmässig etwas grössere Eisenmengen verwandt werden, so lösst man 2,5—5 g Erz in Salzsäure, prüft mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul, oxydirt, wenn nöthig, mit Kaliumchlorat, füllt auf 100 ccm auf und verwendet je 20 ccm, also 0,5 bezw. 1 g Erz für jede Probe, von denen eine als Vorprobe behandelt wird, d. h. man schreitet beim Zusatz der Titerflüssigkeit von ccm zu ccm fort, bis die Entfärbung eingetreten, ohne Rücksicht darauf, ob man nicht zuletzt mit nur einigen Zehnteln hätte auskommen können. Bei den anderen Proben giebt man dann auf einmal so viel ccm zu, als sicher verbraucht werden und titrirt mit Zehnteln zu Ende, endlich mit Jodlösung den geringen Ueberschuss zurück.

Chamäleon-Methode. Die intensiv rothe Lösung des Kaliumpermanganats (Chamäleon) wird durch Reduktion bekanntlich entfärbt. Jeder geringste Rest unreduzirten Salzes färbt aber die Flüssigkeit noch deutlich roth. Benutzt man zur Reduktion ein Eisenoxydulsalz, z. B. Ferrosulfat, so verläuft die Umsetzung nach:

$$10 FeSO_4 + KMnO_4 + 8 H_2SO_4 = 5 Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O.$$

Kennt man nun den Gehalt der Lösung an Permanganat, so lässt sich aus der zur Oxydation des Eisensulfates verbrauchten Menge auf die Menge des Eisensalzes schliessen. Bei der Anwendung verfährt man so, dass man eine Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalte mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Röthung versetzt und nun aus der verbrauchten Menge den Wirkungswerth des Reagens bestimmt. Man kann dann mit seiner Hilfe jede unbekannte Menge Eisen oxydiren und berechnen.

Die gewöhnlich zur Anwendung kommende Lösung enthält 5 g Kaliumpermanganat im Liter. Dieselbe wird meist als sehr veränderlich angesehen, so dass ihr Wirkungswerth nach Verlauf mehrerer Tage immer von Neuem festgestellt werden müsste; in Wirklichkeit hält sie sich viele Monate lang unverändert, wenn sie nach der Bereitung gekocht und dann vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Durch das Kochen geht die Veränderung, welche sich sonst auf lange Zeit erstreckt, auf einmal vor sich und setzt sich nicht weiter fort. Es steht desshalb nichts im Wege, anstatt eines empirischen Titers derselben den normalen bezw. $^1/_{10}$ normalen Titer (1 ccm = 5,6 mg Fe) zu geben. Die Berichtigung desselben wird dann natürlich nach dem Kochen vorgenommen.

Die Titerstellung erfolgt mit Eisendraht, der ganz rein (99,6 Proc. Fe) sein muss, mit Eisenoxydulammonsulfat, mit Oxalsäure oder mit Ammoniumoxalat. Der Eisendraht muss in einer Kohlensäureatmosphäre und unter gänzlichem Ausschlusse der Luft in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden, andernfalls dem Titriren eine Reduktion (s. u.) vorauszugehen hat. Man löst 1,004 mg Draht, füllt auf 100 ccm auf und benutzt jedesmal 20 ccm. Der Durchschnitt ergibt den richtigen Titer. Damit nicht Ausscheidung von Mangansuperoxyd erfolgt, ist die Lösung gehörig anzusäuern.

Das Eisenoxydulammonsulfat, auch Eisendoppelsalz genannt, ist zum Titerstellen bequemer zu verwenden, da es nur in Wasser gelöst und angesäuert zu werden braucht. 1 g Eisen ist in 7,0014 g desselben enthalten; für technische Analysen genügt es, seinen Eisengehalt zu $^1/_7$ anzunehmen. Ist das Salz nach der Vorschrift von Fresenius (Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse. 6. Aufl. Bd. 1, S. 133) bereitet, so ist es sehr haltbar.

Oxalsäure wird durch Chamäleon in heisser Lösung zu Kohlensäure oxydirt; sie ist, weil leicht rein darzustellen und unveränderlich, bei geeigneter Aufbewahrung, sehr gut zu verwenden. 1,125 g der krystallisirten Verbindung entsprechen 1 g Eisen. Ebensogut lässt sich Ammoniumoxalat anwenden, von dem 1,2685 g gleichwerthig sind mit 1 g Eisen.

Die Ausführung der Eisenbestimmung erfolgt am besten und richtigsten in schwefelsaurer Lösung; wenn irgend möglich, löst man daher das Erz in Schwefelsäure und zwar, da ohnehin meist eine Reduktion erforderlich ist, ohne Abschluss der Luft. Gelingt die Lösung auf diese Weise nicht, so löst man in Salzsäure und verjagt dieselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure. Diese Lösung von 0,5—1 g Erz wird dann mittels eines Stückchens eisen- und kohlenstofffreien Zinkes zweckmässig unter Beigabe eines Stückes Platindraht oder -blech reduzirt, bis mit Rhodankalium keine Reaktion mehr eintritt, mit ausgekochtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in Mengen von je 20 ccm titrirt.

Die Titration einer Eisenchlorürlösung in Gegenwart freier Salzsäure erfordert gewisse Vorsichtsmassregeln, damit nicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser zerlegt ($KMnO_4 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$), der Eisengehalt also zu hoch gefunden wird. Entschliesst man sich zur Anwendung dieses Verfahrens, so kann man auch Nutzen ziehen von der rasch verlaufenden Reduktion mittels Zinnchlorürs und braucht nicht das ungleich langsamer wirkende Zink anzuwenden. Man löst dann das Erz in Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu und nimmt den Ueberschuss desselben mit 60 ccm einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid (1 : 20) weg. Hat man dann noch 60 ccm einer sauren Mangansulfatlösung (Zimmermann, Ber. **1881**, 779) (1 g kryst. Salz auf 2 ccm conc. Schwefelsäure und 13 ccm Wasser), von welcher 65 ccm 1 g Eisen entsprechen, zugesetzt und stark verdünnt, so kann man mit derselben Genauigkeit wie in schwefelsaurer Lösung arbeiten.

Kaliumbichromat-Methode. Die Unannehmlichkeiten, Chamäleon nicht ohne weiteres bei salzsaurer Eisenlösung verwenden zu können, seine grosse Empfindlichkeit gegen organische Stoffe, die in manchen Erzen vorkommen (Rasenerze) und gegen andere Kohlenwasserstoffe (aus Eisen), wodurch die Ergebnisse ebenfalls ungenau ausfallen, hat der gegen diese Einflüsse unempfindlichen Bichromatlösung vielfach Eingang verschafft. Sie verwandelt in saurer Lösung Eisenoxydul gleichfalls in Oxyd nach folgender Gleichung: $6FeO + 2CrO_3 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3$. Ein ihr anhaftender Uebelstand ist die Nothwendigkeit der Tüpfelprobe, da in der durch Chromsalz grüngefärbten Lösung das Ende der Reaktion nicht erkannt werden kann. Man löst das Erz in Salzsäure, reduzirt mit Zink oder Zinnchlorür unter Beseitigung des Ueberschusses mit Quecksilberchlorid, verdünnt hinlänglich, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titrirt, wobei man zunächst (in der Vorprobe) nach Zusatz von je 1 ccm einen Tropfen Eisenlösung mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung in Berührung bringt; sobald derselbe nicht mehr im geringsten grün wird, sondern rein gelb bleibt, ist die Oxydation beendet. In einer zweiten und dritten Probe titrirt man gegen das Ende hin mit $^1/_{10}$ ccm fertig.

Die Titerlösung, welche sich unverändert beliebig lange aufbewahren lässt, stellt man aus geschmolzenem und zerfallenem Kaliumbichromat her, von dem 4,9203 g in 1 Liter Wasser gelöst werden. 1 ccm oxydirt dann 5,6 mg Eisen. Die Richtigkeit des Titers wird vor der Verwendung zweckmässig mittels Eisenlösung kontrolirt.

e. Eisenoxyd neben Eisenoxydul. Auf Grund der Kenntniss vorstehender Methoden ist es leicht, die beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander zu bestimmen. Man hat nur nöthig, das Erz unter Ausschluss des Sauerstoffes zu lösen und in der Lösung einmal mittels Chamäleon oder Bichromat das Oxydul und ein zweites Mal mit Zinnchlorür das Oxyd festzustellen, oder man löst eine Portion unter Luftabschluss behufs Bestimmung einer Oxydationsstufe und in einer zweiten, nachher zu reduzirenden oder zu oxydirenden den Gesammteisengehalt.

f. Eisenoxyd und Thonerde. Das Eisenoxyd bestimmt man nie gewichtsanalytisch; nur wenn Thonerde zu bestimmen ist, so fällt man das Eisenoxyd gemeinschaftlich mit ihr aus der salzsauren Lösung mittels Ammoniak, dampft das überschüssige Fällungmittel weg, filtrirt, glüht und wägt. Der Gewichtsunterschied der beiden Oxyde und des titrimetrisch gefundenen Eisenoxyds entspricht der Thonerde.

g. Mangan s. o. unter Prüfung des Eisens.

h. Kalk und Magnesia finden sich in den Filtraten von der Manganfällung. Kalk wird in bekannter Weise als Oxalat, Magnesia als Phosphat bestimmt.

i. Baryt ist in den Eisenerzen fast stets als Schwerspat, sehr selten als Witherit, in Manganerzen (Psilomelanen) häufiger als Vertreter des Manganoxyduls, in den Hochofenschlacken als Schwefelbarium enthalten. Im ersten und letzten Falle finden wir ihn beim unlöslichen Rückstand, bezw. der Kieselerde und trennen ihn von ihr durch Aufschliessen mit Natriumcarbonat. Im zweiten und dritten Falle wird er nach dem Ausfällen des Kalkes mit Schwefelsäure abgeschieden.

k. Alkalien. Die Bestimmung dieser nimmt man, wie es bei Silicaten stets geschieht, in der durch Aufschliessen mit Flusssäure von der Kieselsäure befreiten Substanz vor; alle Fällungen sind mit Ammoniaksalzen zu bewirken, so dass man schliesslich nach dem Verjagen der letzteren die fixen Alkalien übrig behält und als Sulfate gemeinsam wägt. Die Trennung erfolgt mittels Platinchlorid. Man wird kaum in die Lage kommen, sie zu bestimmen, es sei denn in Brennmaterialaschen (besonders von Holzkohlen) oder in Hochofenschlacken vom Holzkohlenbetriebe.

Von den nur in geringen Mengen vorkommenden Verunreinigungen der Eisenerze scheidet man die Metalle

l. Kupfer, Blei, Arsen und Antimon vor ihrer Trennung gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff ab. Zu diesem Zwecke werden 10 g Erz in rauchender Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von conc. Salpetersäure bei 50° gelöst und schliesslich (auf dem Wasserbad) zur Trockne eingedampft. Wollte man in der mit Salzsäure aufgenommenen und vom Rückstand abfiltrirten Lösung die Fällung unmittelbar vornehmen, so würde bei der vorhergehenden Reduktion des Eisenoxyds so viel Schwefel abgeschieden werden, dass bei der weiteren Behandlung der Schwefelmetalle unangenehme Störungen unvermeidlich sind. Man reducirt desshalb zweckmässig vorher mittels Natriumhypophosphit (in fester Form verwendet) in Siedehitze und leitet nach dem Erwärmen auf 70° Schwefelwasserstoff in ziemlich raschem Strome ein. Den abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag digerirt man mit erwärmtem Schwefelnatrium und trennt so die Schwefelmetalle der fünften von denen der sechsten Gruppe. Die letzteren löst man unter Zusatz von Kaliumchlorat in Salzsäure, setzt Weinsteinsäure hinzu und fällt die Arsensäure mit Magnesiamischung und Ammoniak als arsensaure Ammoniakmagnesia; nach 24stündigem Stehen wird die Lösung abfiltrirt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fällt man das Antimon von Neuem mit Schwefelwasserstoff und führt den Niederschlag durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Abdampfen und Glühen in antimonsaures Antimonoxyd über. Ist nur eins der beiden Metalle vorhanden, so vereinfacht sich das Verfahren in entsprechender Weise.

Lundin (St. u. E. 1884, 485.) hat eine Methode zur Arsenbestimmung angegeben, welche sich auf die Flüchtigkeit des Arsenchlorids gründet.

Schwefelblei und Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure, setzt ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft stark ein und lässt nach Zusatz von Alkohol das Bleisulfat absitzen; es wird als solches gewogen. Aus der Kupfersulfatlösung kann das Metall entweder wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verbrennen des **noch feuchten** Filters bei sehr niedriger Temperatur und Glühen des Niederschlages in Kupferoxyd übergeführt und gewogen oder noch besser und einfacher elektrolytisch abgeschieden werden. Für Laboratorien, die nicht auf elektrolytische Arbeiten eingerichtet sind, ist Ullgren's höchst einfacher Apparat (Fr. 7, 442) zu empfehlen; er besteht aus einer kleinen Platinschale, einem 100 mm langen, 30—40 mm weiten und an einem Ende mit Schweinsblase zugebundenen Stück Glasrohr und einem 25 mm breiten Streifen Zinkblech. Der letztere wird so gebogen, dass das eine Ende auf dem Arbeitstische aufliegt und die Platinschale trägt, während das andere tief in das Glasrohr taucht, in welchem sich gesättigte Kochsalzlösung befindet. Bringt man nun die Kupferlösung in die Schale und taucht das in eine Bürettenklemme gespannte Glasrohr in erstere so tief ein, dass die Blase noch 6—8 mm vom Schalenboden entfernt bleibt, so beginnt sofort die Ausscheidung des Kupfers; nach 1—2 Stunden ist sie vollendet, wovon man sich durch Prüfung mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser versichert. Das Auswaschen der Schale mit Wasser muss ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen und so lange fortgesetzt werden, bis keine Bläschen mehr sich an der Schale entwickeln. Nach zweimaligem Ausspülen mit 95 Proc. Alkohol und darauf mit Aether trocknet man die Schale 5 Minuten im Luftbad und wägt.

m. Zink, Kobalt und Nickel. Von diesen drei Metallen erfordert besonders das erstere unsere Aufmerksamkeit, da es in manchen Eisenerzen (Brauneisenstein, Kiesabbrände) so stark auftritt, dass beim Verschmelzen derselben recht unangenehme Störungen durch Bildung von Gichtschwämmen vorkommen. Trotzdem ist die in den Erzen enthaltene Zinkmenge noch gering, und ihre Bestimmung gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben. Der gewöhnlich eingeschlagene Weg besteht darin, dass man das Zink nach der Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde aus erwärmter essigsaurer Lösung nach der Acetat- oder der Sulfatmethode durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt. In saurer Lösung sollen Kobalt

und Nickel gelöst bleiben, doch ist dies nicht vollkommen der Fall und eine scharfe Trennung von dem Zink hat ihre bedeutenden Schwierigkeiten. Man muss sich dann durch wiederholte Fällung des aufgelösten Schwefelzinks helfen. Ist der Niederschlag endlich rein weiss, so löst man ihn in Salzsäure, fällt in kochender Lösung mit Natriumcarbonat und führt das Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd über oder man trocknet das Schwefelzink, verbrennt das Filter, bringt Niederschlag und Filterasche in ein Schiffchen, schiebt es in ein glühendes Verbrennungsrohr, leitet Schwefelwasserstoff darüber und wägt als Schwefelzink, wodurch man sehr genaue Resultate erhält. Die lästige Abscheidung des Eisens kann man umgehen, wenn man das Erz mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Cyankalium in einem kleinen Tiegel aus Eisen schmilzt. Das Eisenoxyd wird zu Metallschwamm reduzirt; das Zink bildet Cyanzink, welches beim Behandeln der Schmelze mit Wasser im überschüssigen Cyankalium sich löst und durch Filtriren vom metallischen Eisen getrennt werden kann. Säuert man dann die Lösung mit Essigsäure an, so kann die Trennung von Kobalt und Nickel wie beschrieben vorgenommen werden. In den Filtraten von der Zinkfällung werden Kobalt und Nickel, sowie Mangan durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Der Niederschlag wird wieder gelöst und die Trennung in der Weise vorgenommen, wie sie oben beim Mangan beschrieben ist.

n. Schwefelsäure und Schwefel. Man löst das Erz in concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. Falls das Erz keine Schwefelverbindung enthält, ist es besser, die feingepulverte Probe mit Salpeter und Soda (siehe unten) zu schmelzen und in der wässerigen Lösung der Schmelze nach Abscheidung der Kieselsäure die Schwefelsäure zu bestimmen. Man umgeht hierdurch das Ausfällen der Schwefelsäure in einer sauren Eisenlösung, worin der schwefelsaure Baryt etwas löslich ist. Auch ist letzterer häufig mehr oder weniger mit Eisenoxyd verunreinigt, wenn er aus einer stark eisenhaltigen Lösung gefällt wird.

Ist neben löslichen schwefelsauren Salzen auch noch Schwefel in Form von Schwefelmetall vorhanden und eine Gesammtschwefelbestimmung nöthig, so ist es entschieden am einfachsten, 5 g des feingepulverten Erzes mit gleich grossen Mengen (aber nicht mehr) Kaliumnitrat und Natriumcarbonat langsam zu erhitzen und bei nicht zu hoher Temperatur (am besten über einer Spirituslampe) $^1/_2$ Stunde zu schmelzen.

o. Titansäure. Nach Ledebur (Fr. **28**, 98). 2—5 g Erz werden in Salzsäure gelöst, zweimal scharf zur Trockne gedampft, mit wenig erwärmter Salzsäure aufgenommen, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wird nun mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser aufgeweicht, reichlich mit Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit concentrirter Salzsäure unter ganz gelindem Erwärmen gelöst, mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die beiden vereinigten Filtrate enthalten gewöhnlich alle Titansäure. Zweckmässig ist es aber, die Kieselsäure durch Kochen mit Natronlauge, in der sie sich vollkommen klar lösen muss, auf ihre Reinheit zu prüfen. Die vereinigten Filtrate werden nun mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass sich alles in Sulfat umwandelt, eingedampft bis Schwefelsäure abzurauchen beginnt und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt behufs Lösung der auskrystallisirten Salze. Man reducirt jetzt das Eisenoxyd mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit, erwärmt gelinde, neutralisirt mit Natriumcarbonatlösung soweit, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, erhitzt in dem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben zwei Stunden zum Sieden und ersetzt dabei das verdunstende Wasser sowie das Reduktionsmittel, sobald der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, damit die Oxydation des Eisens verhindert wird. Alle Titansäure fällt aus, mit derselben auch Phosphorsäure und etwas Eisen. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird filtrirt und das Filtrat durch längeres Kochen geprüft, ob noch Titansäure ausfällt. Den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag schliesst man mit Natriumkaliumcarbonat auf, behandelt die Schmelze mit Wasser, worin sich Natriumphosphat löst, während Natriumtitanat und Eisenoxyd zurückbleibt. Diesen gut ausgewaschenen Rückstand behandelt man mit mässig starker Schwefelsäure bis unter Erwärmen alles Eisen gelöst ist, verdünnt mit reichlich viel Wasser, reducirt mit schwefliger Säure und fällt durch Kochen die Titansäure abermals aus. Sie muss jetzt rein weiss sein, wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

p. Chrom. Das gewöhnliche, sehr umständliche Verfahren zum Aufschliessen des Chromeisensteins ist von E. Donath (D. **263**. 245) durch das nachstehende ersetzt worden:

Der mit der fünffachen Menge Bariumsuperoxyd auf's feinste zusammengeriebene Chromit wird im Porzellantiegel 1/2 Stunde geglüht. Die stark gesinterte grüngelbe Masse löst sich in salzsaurem Wasser nach einigen Stunden vollkommen auf und enthält in der gelbrothen Lösung alles Chrom als Chromsäure. Aus der Lösung fällt man den Baryt mit sehr geringem Ueberschusse von Schwefelsäure, neutralisirt das Filtrat vollkommen mit Natriumcarbonat und lässt es dann in heisse, ebenfalls mit Natriumcarbonat versetzte Chamäleonlösung einfliessen. Sämmtliche Metalloxyde bis auf Chromoxyd fallen aus, welch letzteres sofort in lösliches Chromat übergeführt wird. Den Chamäleonüberschuss zersetzt man durch einige Tropfen Eisenvitriollösung und filtrirt die alkalische Chromatlösung ab, die mittels Eisendoppelsalz titrirt oder durch essigsaures Bleioxyd als Bleichromat gefällt, geglüht und gewogen wird.

Die Analyse der Zuschläge wird genau in derselben Weise vorgenommen, wie die der Erze; zuweilen ist es erforderlich, in ihnen die

q. Kohlensäure zu bestimmen, was durch Ermittelung des Gewichtsverlustes erfolgt, den das Untersuchungsobjekt im Fresenius-Will'schen Apparat beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure erleidet.

Bei der Untersuchung von Schlacken bedient man sich ebenfalls der beschriebenen Methoden. Sind sie saure Silicate (Bessemerschlacken), so müssen sie mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen werden. Frischschlacken lösen sich sehr schwer und nur theilweise in Säuren; sie werden ebenfalls durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Die Bestimmung des in Hochofenschlacken auftretenden Schwefelcalciums und Schwefelbariums wird durch Schmelzen mit einer Mischung von Soda und Kaliumchlorat ermöglicht oder nach der Landolt'schen Schwefelbestimmungsmethode für Eisen ausgeführt.

Die Erzeugung des Roheisens.

Die Vorbereitung der Rohstoffe.

I. Vorbereitung der Erze und Zuschläge. Die Erze der Metalle kommen meist so sehr mit einander und mit den Gangarten verwachsen oder in letzteren bezw. dem Muttergestein so fein eingesprengt vor, dass es unthunlich ist, sie in dem Zustande zu verschmelzen, in welchem sie der Bergbau liefert; sie müssen von einander bezw. von den Gangarten getrennt und so an dem auszubringenden Metall angereichert werden. Die dazu erforderlichen, oft recht umständlichen Arbeiten fasst man unter dem Namen Aufbereitung zusammen. Auf diese folgt in vielen Fällen noch eine chemische Vorbereitungsarbeit, welche bezweckt, die eigentlichen Gewinnungsprocesse ausführbar zu machen oder zum Mindesten sie zu erleichtern; sie wird in hoher Temperatur, aber noch unterhalb des Schmelzpunktes ausgeführt und Rösten genannt.

Den Eisenerzen lässt man nur in seltenen Fällen eine eigentliche Aufbereitung zu Theil werden, da der niedrige Preis des Metalles die hohen Kosten derselben meist nicht verträgt; für die unmittelbare Verarbeitung zu arme oder zu unreine Eisenerze sind deshalb unter den heutigen Verhältnissen von so geringem Werthe, dass man vorzieht, ihre Gewinnung zu unterlassen, es sei denn, dass die allereinfachsten Arbeiten genügen. Als solche sind anzusehen:

a. Das Zerkleinern zu grosser Erzstücke, was für kleine Hochöfen (Holzkohlenöfen) noch jetzt erforderlich ist, wogegen die grossen Kokshochöfen auch grössere Erzstücke zu verarbeiten vermögen. Erstere erfordern Erzstücke von etwa Eigrösse; letztere verschmelzen Stücke bis zur Grösse eines Kinderkopfes. Erheblich grössere Stücke sind dem regelmässigen Gange des Hochofens ebensowenig zuträglich als viel Erzstaub, welcher sowohl vom Gasstrom zur Gicht hinausgeführt

wird, als Versetzungen verursacht. Zum Zerkleinern bedient man sich der Handhämmer, der Poch- und Walzwerke und der Steinbrecher. Das Zerkleinern mit der Hand ergiebt die gleichmässigsten Stücke und den geringsten Staubabfall, erlaubt auch gleichzeitig schädliche Stoffe wie Phosphorit, Schwefelkies, Erze anderer Metalle, Schwerspat u. s. w. auszuklauben, ist aber kostspielig und deshalb nur dort angebracht, wo das Letztere wesentlich ist und sich durch den Werth der Nebenerzeugnisse bezahlt macht oder wo die Löhne sehr niedrig sind. Poch- und Walzwerke kommen heute kaum mehr in Anwendung, da sie sehr kleine Stücke und viel Erzstaub liefern. Am häufigsten bedient man sich noch der Steinbrecher, doch taugen dieselben nur für spröde, nicht für milde Erze. Der Staubfall ist gering, die Leistung hoch, z. B. 7—10 t in der Stunde.

Die Schwierigkeiten, welche sehr viel feine Erze dem Hochofenbetrieb bereiten, hat zu einer dem Zerkleinern entgegengesetzten Arbeit, dem Einbinden, d. i. die Vereinigung feinen Erzes zu Stücken geführt. Meist ist es beim Versuch geblieben. Man hat Erzschlämme (beim Waschen gewonnen) zu Ziegeln geformt und getrocknet, oder feine Erze durch Pressen in Ziegel- oder Brikettpressen zu Stücken vereinigt. Meist zerfallen sie im Hochofen wieder; magere Erze lassen sich überhaupt nicht zusammenballen, so dass sie Bindemittel wie Kalkbrei oder Cement erfordern. Auch Erzkoks hat man hergestellt aus Gemengen von Backkohlen und Erzen, doch blieb allen diesen Verfahren der ökonomische Erfolg versagt, selbst dem sonst gut gelungenen Versuch mit Bohnerzen von Othfresen, aus denen auf der Union in Dortmund mittels der Couffinhal'schen Presse kleine cylindrische, im Feuer gut stehende Briketts erzeugt wurden. In neuester Zeit ist es der Georgsmarienhütte bei Osnabrück gelungen, Auslaugungsrückstände von der Kupfergewinnung aus Kiesabbränden durch Mischen mit dem dort in grossen Mengen fallenden reichen Gichtstaub (28% Eisen) erfolgreich zu brikettiren und so eine entsprechende Verwerthung des letzteren zu finden.

b. Das Waschen von Erzen, die durch Sand oder Thon äusserlich verunreinigt sind, besteht in einem blossen Aufschwemmen dieser Nebenbestandtheile und Wegführen durch den Wasserstrom. Die einfachen Vorrichtungen hierfür, Schlämmgräben und Läuterrinnen genannt, sind Gerinne aus Holzbohlen mit um 10° oder auch nur 5° (letzteres für zähe Thone) geneigter Sohle, in denen die Erze in Wasser mit Krücken solange hin und her bewegt und gleichzeitig nach dem unteren Ende gezogen werden, bis keine feinen Theile mehr an ihnen festkleben. Auf 1 t Erz verbraucht man $^1/_4$ bis $^1/_2$ cbm Wasser und kann stündlich in einer Rinne 10 t waschen.

Sind sehr bedeutende Erzmengen zu waschen, so lohnt es sich, mechanische Vorrichtungen anzuwenden, wie sie ähnlich auch in der Erz- und Kohlenaufbereitung üblich sind. Man benutzt cylindrische oder konische Trommeln aus starkem Eisenblech, die sich um eine horizontale oder schwach geneigte Achse drehen, wobei sie das an einem Ende eingetragene Erz ein Stück mit nach oben nehmen, bis es wieder in das Wasser herabfällt; dabei reiben die Erzstücke sich die Verunreinigungen gegenseitig ab; der Wasserstrom führt sie fort. Ist die Trommel cylindrisch und horizontal gelagert, so muss sie im

Innern mit einem etwa 25 cm hohen Schraubengang aus Blech versehen sein, in dem das Erz zwangläufig vom Eintritts- zum Austrittsende befördert wird; ist sie cylindrisch und geneigt gelagert, so bewegt sich das Erz freiwillig aus der höher gelegenen nach der tiefer liegenden Seite. In beiden Fällen nehmen Wasser und Erz denselben Weg. In konischen Trommeln mit geneigter Achse, wie die von Austruy, Fig. 6, kann das Gegenstromprinzip Anwendung finden;

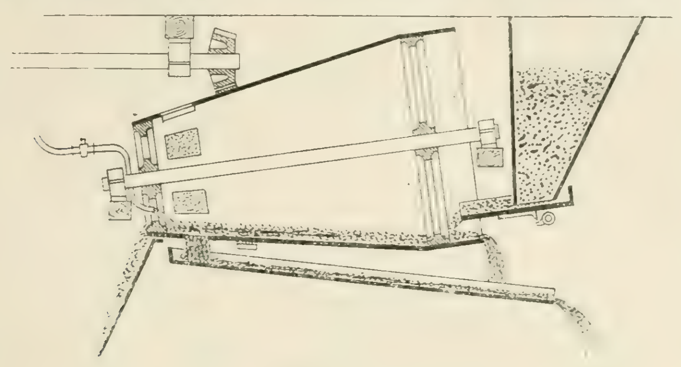


Fig. 6. Waschtrommel von Austruy.

das Erz wird am weiteren, etwas tiefer gelegenen Ende eingetragen und bewegt sich allmählich nach dem engeren höher liegenden hin, um dort herauszufallen, während das Wasser sich in umgekehrter Richtung bewegt. Hier wird das reine Erz von dem hellen Wasser bespült und die schon schmutzige Trübe trifft auf das unreine Erz; das Wasser wird also besser ausgenutzt, als in den vorher beschriebenen Apparaten. Mit 6 Pferdekräften lassen sich in der Stunde 10 t Erz waschen und ausserdem 10 m hoch heben.

c. Die als Rösten bezeichnete chemische Vorbereitungsarbeit findet ungleich häufigere Anwendung auf Eisenerze als die mechanische Aufbereitung, wenn auch nicht mehr in dem Umfange wie früher. Zweck derselben ist entweder Erhöhung der Reduktionsfähigkeit oder Reinigung der Erze von schädlichen Nebenbestandtheilen, besonders von Schwefel.

Von den verschiedenen Röstprocessen werden nur das Brennen, das verflüchtigende und das oxydirende Rösten auf Eisenerze angewendet.

Die Aufgabe des Brennens oder Zubrennens besteht in der Auflockerung des Gefüges durch Erhitzen; dasselbe Ziel lässt sich auch durch Ausfrieren der Erze erreichen. Letzteres ist mit den riesigen Erzmengen, die der heutige Grossbetrieb verbraucht, unthunlich und auch das Brennen, was man immer nur auf sehr dichte Roth- und Magneteisensteine angewendet hat, ist nur für kleine Holzkohlenöfen von Nutzen; unsere grossen Kokshochöfen können es entbehren.

Mit dem verflüchtigenden Rösten bezweckt man die Austreibung von Kohlensäure aus Spateisensteinen oder von flüchtigen Kohlenwasserstoffen aus Kohleneisensteinen, um die zur Zerlegung der Verbindungen erforderliche Wärme dem Hochofen nicht zu entziehen. Da nun aber heute eine Herabsetzung der Temperatur in den Zonen

des Hochofens, in welchen diese Zerlegung vor sich geht, häufig geradezu vortheilhaft erscheint, so ist der Werth des Verfahrens wesentlich herabgemindert.

Von Wichtigkeit ist nur noch das oxydirende Rösten, weil mit seiner Hilfe das Oxydul des Spateisensteins in das leichter reducirbare Oxyduloxyd, ja unter Umständen sogar Magneteisenstein in Oxyd übergeführt werden kann und sich gleichzeitig der Schwefel eingesprengter Sulfide entfernen lässt.

Bei der praktischen Ausführung des Röstens verlaufen stets mehrere dieser Processe neben einander, und da es im grossen Massstabe nur mit Spat- und Magneteisenstein vorgenommen wird, so erscheint es zweckmässig, die chemischen Vorgänge an diesen beiden Erzen zu verfolgen.

1. Rösten der Spateisensteine. Wie bereits oben (S. 52) erwähnt wurde, verwandelt sich Eisencarbonat durch Glühen unter Luftabschluss in sogenanntes Glühoxyduloxyd, Fe_6O_7 unter Zerlegung eines Moleküls Kohlendioxyd nach: $6\,FeCO_3 = Fe_6O_7 + 5\,CO_2 + CO$.

Gestattet man der Luft Zutritt zum glühenden Carbonat, so entsteht Oxyduloxyd, oft ein Gemenge von diesem und Oxyd und bei hoher Temperatur sowie lang andauernder Einwirkung des Sauerstoffes selbst Eisenoxyd. Obwohl nun letzteres noch leichter reducirt wird als Oxydoxydul, so ist es doch nicht vortheilhaft, auf seine Erzeugung hinzuarbeiten; denn einmal erfordert es viel längeres Rösten und sehr hohe Temperatur, welche beide hohen Brennstoffaufwand bedingen; ein anderes Mal sintern die Erze in dieser grossen Hitze leicht und werden dadurch so dicht, dass die Reduktionsfähigkeit wesentliche Einbusse erleidet.

Von den im Spateisenerz eingesprengten Sulfiden werden Schwefelkies = FeS_2 und Kupferkies = $CuFeS_2$ am vollkommensten abgeröstet. Unter Luftabschluss verwandelt sich ersteres durch Verflüchtigung fast der Hälfte des Schwefels in ein niedrigeres Sulfid, Fe_8S_9, welches in seiner Zusammensetzung dem Magnetkies entspricht. Der hinzutretende Sauerstoff verwandelt sowohl den verflüchtigten als den noch gebundenen Schwefel in Schwefeldioxyd, das zugehörige Eisen in Oxyduloxyd. Gleichzeitig bildet sich aber auch etwas Eisensulfat, das z. Th. wieder zerlegt wird.

Bleiglanz = PbS und Zinkblende = ZnS verwandeln sich in schwer zerlegbare Sulfate; gleichzeitig anwesendes Calciumcarbonat verliert zwar die Kohlensäure, nimmt aber etwas Schwefelsäure auf.

Diese Vorgänge erklären es zur Genüge, dass zwar eine weitgehende, nicht aber eine vollständige Entschwefelung stattfindet; sie ist um so unvollkommener, je grösser der Gehalt an Bleiglanz, Zinkblende sowie anderen Sulfiden und an kohlensaurem Kalk ist und bei je niedrigerer Temperatur man arbeitete.

Die praktische Ausführung des Röstprosesses erfolgt sowohl in Haufen als in Oefen. Haufenröstung ist nur da zweckmässig anzuwenden, wo man es mit Erzen zu thun hat, die, wie die Kohleneisensteine, den erforderlichen Brennstoff selbst enthalten. Da der Röstverlust 25—45 Proc. beträgt, so ist es der Frachtersparniss halber

vortheilhaft, am Gewinnungsorte zu rösten, obgleich dort vielfach der Arbeit nicht die sorgfältige Ausführung zu Theil wird, die der Hüttenmann wünschen muss. — Auf einem geebneten, trockenen und (nöthigenfalls durch hohe Bretterwände) vor Wind geschützten Platze werden zahlreiche parallele Geleise ausgelegt, zwischen denen man die Erzhaufen von $1^1/_2$—2 m Höhe, 5—9 m Breite in solcher Länge aufstürzt, als die Grösse des Platzes gestattet. Die Höhe hängt von dem Kohlengehalt ab und ist behufs Vermeidung des Sinterns so zu wählen, dass die Temperatur in dem Haufen nicht zu hoch steigt; kohlearme Erze können deshalb in weit höheren Haufen geröstet werden als kohlereiche. Die Breite der Haufen, gewöhnlich gleich der doppelten Höhe, richtet sich z. Th. gleichfalls nach dem Brennstoffgehalt, z. Th. nach der Stückgrösse; je weniger feines Erz die Haufen enthalten, desto breiter können sie sein, ohne dass man befürchten muss, es werde in Folge mangelnden Luftzutrittes in der Mitte die Röstung unvollkommen ausfallen. Man führt zunächst aus groben Erzstücken niedrige Wände auf, zwischen welchen man das Material bis zur entsprechenden Höhe aufstürzt; oben und an den Seiten werden die Haufen dann mit einer dünnen Decke feinen Erzes abgedeckt. Die Entzündung erfolgt gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Langseiten durch Kohlenfeuer oder durch Einstopfen glühender Erzstücke. Falls an zu stark brennenden Stellen Sinterung einzutreten droht und Hohlräume entstehen, so kühlt man durch Nachfüllen frischen Erzes. Die Haufen sinken in Folge der bedeutenden Volumenverminderung stark zusammen, weshalb man durch wiederholtes Auftragen rohen Erzes erheblich an Platz sparen kann. Die Brenndauer eines Haufens ist, je nach der Länge, 3—7 Wochen, und man kann an dem Anfange derselben oft schon geröstetes Erz verladen, während er noch nicht bis ans Ende aufgeführt ist.

Die Haufen haben den Nachtheil schlechter Ausnutzung der Wärme, weshalb man heute solche Erze, die für das Rösten besonderen Brennstoff erfordern, allgemein in Oefen röstet; auf der anderen Seite gestatten sie der Luft guten Zutritt zum Erz, so dass die Oxydation sehr gründlich zu sein pflegt und die Hitze nicht häufig bis zum Sintern des Erzes steigt.

An der Oberfläche der Haufen von Kohleneisensteinen beobachtet man sehr oft ein schwefelgelbes Sublimationsprodukt, welches aus Ammonverbindungen besteht.

Das Rösten in Oefen kann mittels fester oder gasförmiger Brennstoffe erfolgen. Ersteres ist häufiger; letzteres findet nur dort Anwendung, wo man überschüssiges Gichtgas zur Verfügung hat. Die festen Brennstoffe können auf Rosten verbrannt werden, wobei nur die heissen Verbrennungsgase in die Erze treten. Der Brennstoffverbrauch ist dann gross; der Brennstoff selbst muss stückig sein und hat deshalb verhältnissmässig hohen Preis. Beliebter ist das Verfahren, den Brennstoff zwischen die Erze zu schichten, wobei die Wärme besser ausgenutzt wird und Feinkohle, Koksklein oder Holzkohlenlösche, also sehr billige Brennstoffe zur Verwendung kommen können.

Ihrer Konstruktion nach zerfallen die Röstöfen in solche mit fester Sohle und in solche mit Rosten. Die einfachsten sind niedrige

Schachtöfen mit cylindrischen Schächten (Fig. 7 u. 8), wie sie im Siegen'schen sehr viel angewendet werden. Manche solcher Oefen haben eine dreiseitige Pyramide zur Sohle, auf deren Flächen das Röstgut nach den Ausziehöffnungen hinrutscht. Da sich aber auf einer ebenen Sohle von selbst ein solcher Körper aus Erz bildet, so sind diese Pyramiden überflüssig. Der Inhalt eines Ofens von den Abmessungen des abgebildeten ist 36,6 cbm, das tägliche Durchsetzquantum 20 t.

Unter dem Namen Röstkessel ist in dem obengenannten Erzrevier sowie in Sachsen und

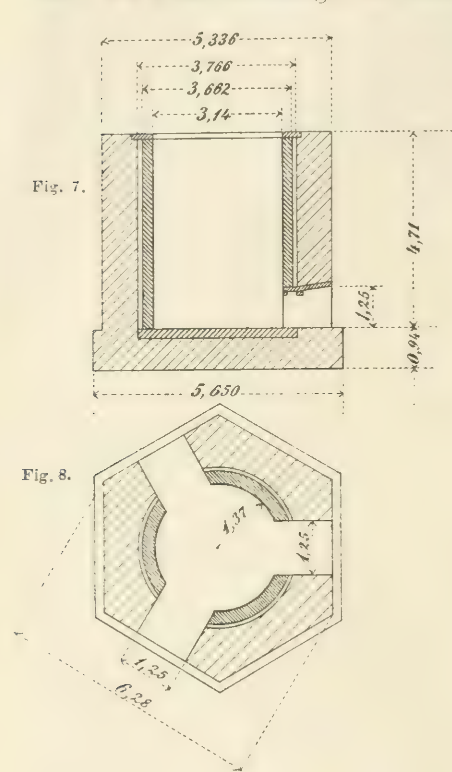


Fig. 7 u. 8. Aeltere Siegerländer Röstofen.

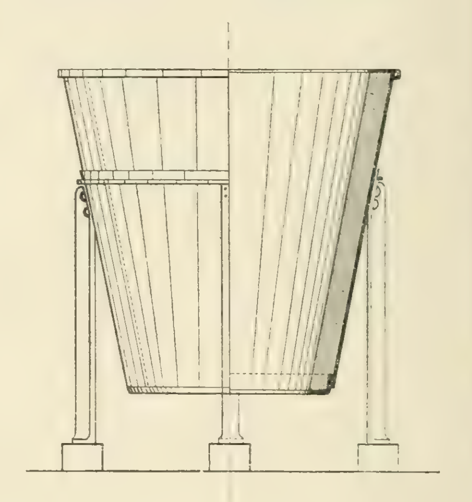


Fig. 9. Röstkessel.

Schlesien ein in Fig. 9 abgebildeter Ofen einfachster Art sehr verbreitet. Sein Schacht hat die Form eines umgekehrten abgestumpften Kegels, der entweder in einem gleichgeformten Blechmantel eingebaut oder auch nur mit Ringen gebunden ist und von vier Säulen getragen wird. Da er unten ganz offen ist, so bildet die Hüttensohle gleichzeitig die Ofensohle, und die Ziehöffnung erstreckt sich auf den ganzen Umfang. Ein solcher Ofen von nur 17 cbm Inhalt röstet auf Königin Marienhütte in Sachsen im Durchschnitt täglich 51 t Sphärosiderit mit 70 Proc. Ausbringen ohne Brennstoffaufwand oder 24 t Eisenkalk von Könitz mit 80 Proc. Ausbringen und einem Brennstoffverbrauch von 70 kg Kohlen und 52 kg Schröben pro Tonne rohes Erz.

Zu der Ofenklasse, welcher die vorstehend beschriebenen Apparate angehören, sind auch die besonders grossen Cleveländer Röstöfen von Gjers und Borrie zur Vorbereitung der thonigen Sphärosiderite zu rechnen. Sie haben 6,8—7,5 m Durchmesser, 9—15 m Höhe und bis zu 450 cbm Inhalt. Ihr Schacht ist in den oberen zwei Dritteln cylindrisch, verengt sich aber im unteren, um die bei so

grossen Durchmessern besonders schwierige, gleichmässige Verteilung der Luft über den ganzen Querschnitt zu befördern.

Die Oefen mit Rost haben entweder Planroste, wie der in Fig. 11 u. 12 abgebildete, oder Treppenroste, wie der in Fig. 10 dargestellte. Erstere sind deshalb weniger zweckmässig, weil die Stäbe die ganze Last der Ofenfüllung zu tragen haben. Der Ofen Fig. 10 ist in Steiermark zum Rösten der Eisenspate vom Erzberg in Gebrauch. Seine Sohle wird in der Mitte durch einen gemauerten Sattel, seitlich durch eiserne Balken gebildet, die zwei weite Treppenroste herstellen und der Luft ungehinderten Zutritt gestatten.

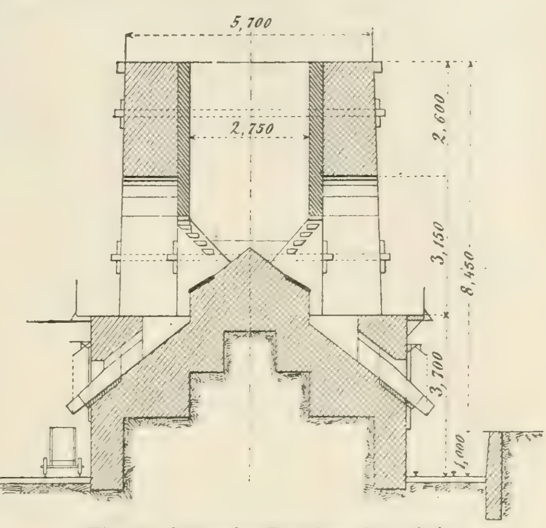


Fig. 10. Steyrischer Röstofen. Querschnitt.

Das Ausziehen erfolgt unterhalb der Roste; das auf dem Sattel abwärtsrutschende Röstgut sammelt sich in Vorrathsräumen, und wird

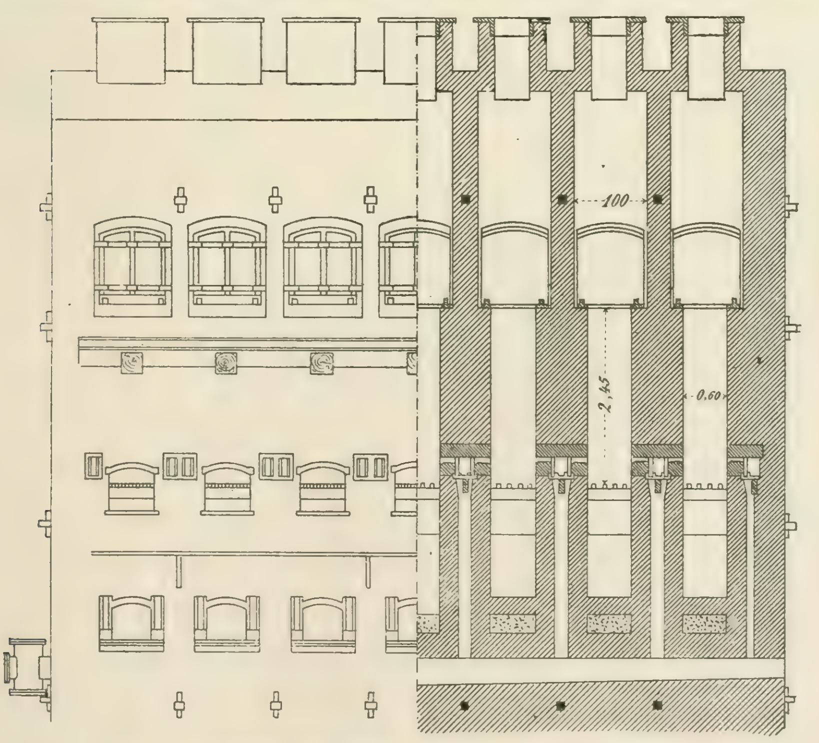


Fig. 11. Gasröstofen von Fillafer. Längsansicht und Längsschnitt.

durch eiserne, mit Klappen verschlossene Mäuler nach Bedarf in untergefahrene Transportwagen abgelassen. Die Ofenschächte sind 48 m lang, 2,75 m weit, 4,2 m tief bis zum Scheitel des Sattels, fassen 55 cbm und setzen bei einem Brennstoffaufwand von 4—5 Proc. täglich 15—20 t Erz durch.

Die Figuren 11 u. 12 stellen den Röstofen von Fillafer dar; er wird im Gegensatz zu den bisher beschriebenen mit Gichtgas betrieben und steht ebenfalls in Steiermark in Anwendung. Fig. 11 zeigt eine Längsansicht und einen Längsschnitt, Fig. 12 den Querschnitt. Das

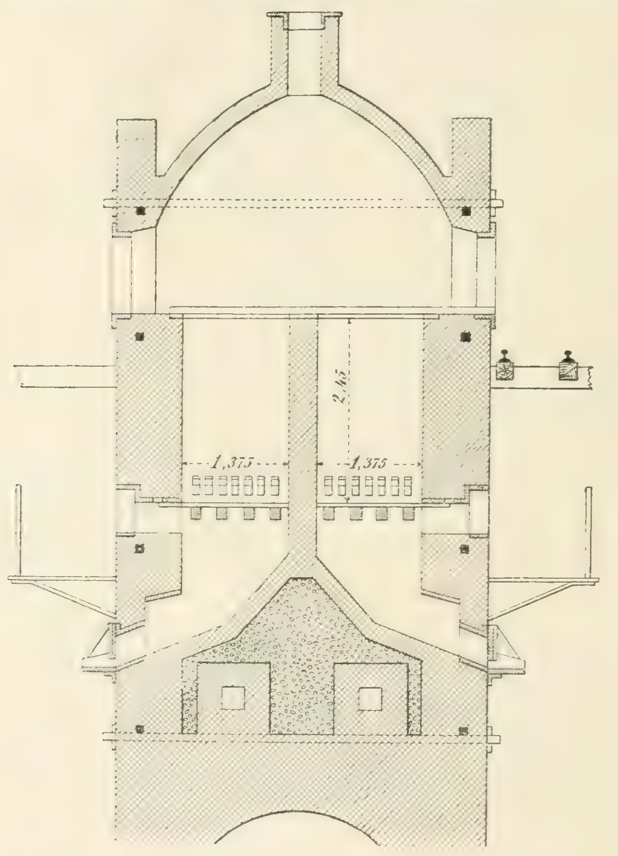


Fig. 12. Gasröstofen von Fillafer. Querschnitt.

Gichtgas strömt durch zwei im Unterbau liegende Kanäle herbei, steigt in den Zwischenwänden aufwärts und vertheilt sich oben nach beiden Seiten hin durch je 7 Oeffnungen in die Ofenschächte. Diese sind nur 0,6 m weit, da das unter geringem Druck stehende Gas in weiteren Schächten nicht bis zur Mitte vordringen würde. Die Sohle des 2,45 m hohen Schachtes wird durch Roststäbe gebildet, welche auf vier starken Balken ruhen. Soll Erz gezogen werden, so zieht man die Roststäbe heraus und lässt es zwischen den Balken hindurch in die Vorrathsräume fallen. Der Inhalt der Oefen ist 2,0 cbm, die tägliche Leistung 4,0—4,5 t, so dass also eine recht erkleckliche

Anzahl Röstöfen erforderlich ist, um genügend Material für einen Hochofen von nur kleiner Erzeugung zu liefern.

Die angeführten Beispiele beweisen, dass die Ofenschächte sehr verschiedene Gestalt haben. Da nun die Spateisensteine beim Rösten schwinden, auch die festen Brennstoffe in Gas verwandelt werden, so nimmt das Volumen der Beschickung auf dem Wege nach unten ab. Dieser Volumenverminderung sollte auf alle Fälle eine Abnahme des Ofenquerschnittes entsprechen, wodurch gleichzeitig die Luft, die immer das Bestreben hat, an den Wänden aufzusteigen, besser nach der Mitte geführt würde. Dies gilt für alle Oefen, die mit niedriger Temperatur arbeiten; für solche aber, in denen die Erze bis zum Sintern erhitzt werden müssen, empfiehlt es sich, den Schacht nach unten hin zu erweitern, damit halbgeschmolzene Massen sich nicht festsetzen, sondern immer wieder zum Auseinanderrollen veranlasst werden.

Die Luft tritt durch die Ziehöffnungen ein, wärmt sich an dem bereits gerösteten heissen Erz vor und befördert so den Process.

Der Betrieb eines Röstofens beginnt mit dem Füllen desselben mit grobem Erz bis über die Ziehöffnungen; auf dieser Unterlage entzündet man ein Feuer und füllt mit Erz- und Brennstoffschichten bis zur Gicht voll. Hat sich das Feuer durch die Masse nach oben hin verbreitet, so dass die untersten Schichten als geröstet angesehen werden können, so werden sie ausgezogen und der durch das Nachsinken der Beschickung entstehende leere Raum an der Gicht wird wieder gefüllt. Mit dem Steigen der Temperatur im Ofen bricht man allmählich an Brennstoff ab, bis man auf den normalen Satz gelangt. Die regelmässigen Betriebsarbeiten bestehen nun im Ausziehen, im Aufgeben und in der Beseitigung etwa eintretender Störungen. Beim Ziehen, das gewöhnlich so lange fortgesetzt wird, bis glühende Erzstücke und unverbrannte Brennmaterialreste vor den Oeffnungen sichtbar werden, hat man darauf zu achten, dass es nicht zu lange fortgesetzt werde. Im Allgemeinen darf man nicht mehr als 20 Proc. des Ofeninhaltes auf einmal ziehen; oft beschränkt man es auf die Menge einer Erzgicht. Nach dem Ziehen wird Raum an der Gicht und man schreitet zum Aufgeben, zuerst des Brennstoffes, dann des Erzes. Wollte man die Reihenfolge umkehren, so würde sich das Brennmaterial an der Luft entzünden, zu frühzeitig verbrennen und die Hitze im oberen Theile des Schachtes zu hoch steigern. Damit das Rösten über den ganzen Schachtquerschnitt möglichst gleichmässig erfolge, ist es zweckmässig, die groben Erzstücke mittels Kratzen möglichst nach der Mitte des Feuers an die Schachtwand zu bringen; dadurch wird die Luft besser nach der Mitte geführt. Die Grösse der Gichten richtet sich nach dem Ofenquerschnitt und ist so zu wählen, dass das Erz den Brennstoff in ausreichend dicker Schicht bedeckt.

An Betriebsstörungen kommen häufiger vor: Kalter Gang in Folge Mangels an Brennmaterial; das Erz erscheint nur halb geröstet vor den Ausziehöffnungen und muss noch einmal aufgegeben werden; ihm kann leicht durch Erhöhung des Brennstoffsatzes abgeholfen werden. Heisser Gang ist die Folge zu schwerer Brennstoffgichten und verursacht Sintern des Erzes, was gleichbedeutend

ist mit Verminderung der Reduktionsfähigkeit desselben; ferner setzen sich die gesinterten Erze leicht fest und können nur durch Stören mittels eiserner Brechstangen von den Ziehöffnungen oder in der Schachtwand besonders dafür angeordneten Oeffnungen, sogenannten Störräumen aus wieder in Bewegung gebracht werden. Dieses Losbrechen der gesinterten Massen ist eine harte und zeitraubende Arbeit, und kann durch Abbrechen am Brennmaterial umgangen werden. Liegt die Beschickung zu dicht, so kann das Feuer ersticken; rechtzeitige Wiederherstellung des Zuges durch Einstechen von Luftkanälen in die Beschickung kann es wieder anfachen. Man vermeidet es durch gehörige Aufmerksamkeit beim Beschicken.

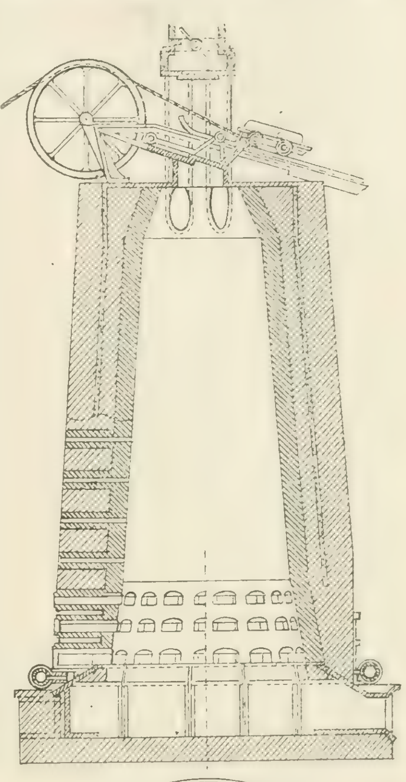
2. Rösten der Magneteisensteine. Wie bereits bei der Betrachtung der mit den Spateisenerzen vorgehenden chemischen Veränderungen erwähnt wurde, ist eine Höheroxydation als zu F_3O_4 nur schwierig und unter hohem Brennstoffaufwand durchzuführen; es würde deshalb zwecklos sein, die Magnetite nach dieser Richtung hin zu behandeln, zumal sie in der erforderlichen Gelbglut leicht sintern. Wenn man sie doch röstet, so geschieht dies in der Absicht, ihr oft sehr dichtes Gefüge aufzulockern oder sie, falls der Gehalt an Schwefel- bezw. Kupferkies erheblich ist, zu entschwefeln. Zur Auflockerung genügt niedrige Temperatur; man bedient sich deshalb ebenso einfacher, kleiner Schachtöfen, wie sie vorstehend beschrieben sind, und der Holzkohlenlösche als Brennmaterial. Kokshochöfen verschmelzen die Magnetite ungeröstet; nur für kleine Holzkohlenhochöfen ist die Auflockerung wesentlich, weshalb wir die Magneteisensteine fast ausnahmslos nur dort rösten sehen, wo Holzkohlenbetrieb herrscht. Ebenso kommt fast nur für diesen die Entschwefelung in Frage. Der Koks enthält fast stets ebenso viel Schwefel, als in den Magnetiten vorkommt, und so gut man den Schwefel des Brennstoffes in die Schlacke führen kann, gelingt es auch mit dem der Erze. Ist aber der Brennstoff schwefelfrei, wie die Holzkohle, so ist für die Erzeugung reinen Eisens die Entschwefelung der Erze eine Nothwendigkeit; denn die sauren Schlacken der Holzkohlenhochöfen nehmen Schwefel nicht auf. Möglichst vollständige Entschwefelung ist nur in hoher Temperatur möglich, weshalb man selbst das Sintern der Erze mit in den Kauf nimmt.

Sind die Erze kalkig, so ist es sogar möglich, das Oxyduloxyd wenigstens theilweise in Oxyd überzuführen, da Calcium für ein Atom Eisen in die Verbindung einzutreten vermag.

$$2\ F_3O_4 + 3\ CaO + O = 3\ (CaFe_2O_4).$$

Die vorstehend geschilderten Verhältnisse sind die Veranlassung dafür geworden, dass man in Schweden dem Rösten der Magnetite besonders hohe Aufmerksamkeit zuwendete. Die Schwierigkeit, in Oefen mit eingeschichtetem Brennstoff die erforderliche hohe Temperatur gleichmässig zu erhalten im Verein mit dem Ueberschuss an Gichtgas (die zahlreichen zu Gebote stehenden Wasserkräfte machen seine Verwendung zur Dampfkesselheizung überflüssig), führte von selbst zur Konstruktion von Gasröstöfen, als deren Hauptrepräsentant der in Fig. 13 u. 14 abgebildete Westman'sche Ofen zu betrachten ist. Sein Schacht ist 9,2 m hoch, an der mit selbstthätiger Be-

schickungsvorrichtung versehenen Gicht 1,3 m, in der Ebene der Gaseintrittsöffnungen 3 m weit. Diese Erweiterung nach unten hin ist zur Erleichterung des Niedergehens der gesinterten Massen nothwendig. Das Hochofengichtgas tritt aus einem unmittelbar über den Ausziehöffnungen gelegenen Kranzrohr durch Stutzen in kleine Kammern, deren nach oben gerichtete Ausmündungen in die Gaseintritts- und Arbeitsöffnungen durch Schieber mehr oder weniger verschlossen werden können. Die Gaszufuhr wird durch ein Ventil in der Hauptgasleitung und durch diese Schieber geregelt. Die Arbeitsöffnungen sind nach innen hin derart erweitert, dass das Erz überall zugänglich ist. So nahe über ihnen, als es die Rücksicht auf die Festigkeit des Mauerwerkes gestattet, liegen zwei Reihen Störöffnungen, durch welche vor dem Ziehen die gesinterten teigigen Massen mittels Brechstangen losgebrochen werden; drei senkrechte Reihen kleiner Späheöffnungen gestatten die Beobachtung der im Ofen herrschenden Temperatur. Natürlicher Zug saugt die erforderliche Luft durch die Ziehöffnungen ein, deren Thüren zur Regelung der Luftmenge mit Drehschiebern versehen sind. Die Gicht ist geschlossen, wesshalb der Austritt der Gase durch vier seitlich angebrachte Röhren erfolgt, die in einen gusseisernen Kasten, den Träger des mit Drosselklappe versehenen Schornsteins münden.



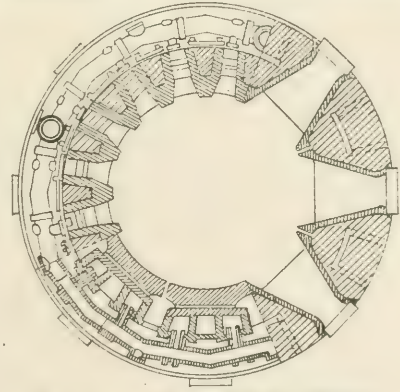


Fig. 13 u. 14. Gasröstofen von Westman. Senkrechter Schnitt und Grundriss.

Das Gas tritt mit sehr geringer Pressung ein und verbreitet sich in Folge dessen nur allmählich, erst in der oberen Schachthälfte bis zur Mitte, so dass die Verbrennung in der eigentlichen Röstzone lediglich in einem am Schachtumfange gelegenen Gürtel erfolgt, innerhalb welches ein Kegel rohen Erzes stehen bleibt. An den Böschungen dieses Kegels gleiten die gerösteten losgebrochenen Massen abwärts nach den Ausziehöffnungen hin.

Der Ofen hat deren zehn, und auf jede ist täglich 5 t Röstgut zu rechnen. Der Gasverbrauch ist auf eine Tonne Erz zu 300 cbm gleich 70—80 kg Kohle festgestellt worden.

d. Vorbereitung der Zuschläge. Die im Hochofenbetrieb zur Verwendung gelangenden Zuschläge dienen ausschliesslich der Schlackenbildung. Weitaus die meisten Erze sind saurer Natur, die Brennstoffaschen fast ausnahmslos. So erklärt es sich leicht, dass fast nur basische Zuschläge, als Kalkstein, Dolomit oder Eisenkalke verwendet werden. Wo ausnahmsweise in den Erzen der Kalk überwiegt, muss man natürlich zu sauren und thonerdehaltigen Stoffen, wie Sandstein, Thonschiefer oder Schieferthon greifen. Handelt es sich nur um das Einbringen von Kieselsäure, so können kieselsäurehaltige Schlacken vom Herdfrisch-, Puddel- oder Schweissprocess den Sandstein ersetzen; sie sind dann aber richtiger als saure Erze, denn als Zuschläge zu betrachten. Die Vorbereitung dieser Zuschläge beschränkt sich auf die Herstellung der passenden Stückgrösse mittels Steinbrechern.

II. Die Erhitzung des Gebläsewindes. Schon oben in dem kurzen Abschnitt über die Geschichte des Eisenhüttenwesens ist des grossen Fortschrittes Erwähnung geschehen, welcher mit der Erhitzung des Gebläsewindes gemacht wurde. Ebenso ist bereits der etwa ein halbes Jahrhundert allgemein in Gebrauch gewesenen eisernen Winderhitzer gedacht worden. Nachdem dieselben sogut wie vollständig von steinernen, auf dem Princip der Wärmeaufspeicherung in schlechten Leitern begründeten Vorrichtungen verdrängt worden sind, erscheint eine nähere Beschreibung der vielen nach und nach entstandenen Konstruktionen überflüssig und wir wenden uns sofort den neueren Apparaten zu. In Deutschland und England haben nur zwei Ausführungsarten Verbreitung gefunden, wogegen die nordamerikanischen Hüttenleute eine grosse Anzahl von Konstruktionen ersonnen haben, die kaum irgend erhebliche Vorzüge vor den in Europa gebräuchlichen besitzen, ja z. Th. geradezu als unpraktisch bezeichnet werden müssen. Wir beschränken uns desshalb auf die Beschreibung der zwei bewährten Apparate von Whitwell und Cowper.

Von aussen betrachtet stellen sich dieselben als 16 bis 18 m hohe, 6 bis 8 m dicke Cylinder aus Kesselblech dar, die im Innern mit feuerfesten Steinen ausgemauert sind. Der innerhalb der cylindrischen Wand verbleibende Hohlraum wurde von Cowper mit einem in der Mitte stehenden und nicht ganz bis zum Gewölbe reichenden cylindrischen Verbrennungsschacht versehen, in den die zur Heizung dienenden Gichtgase unten eintreten und mit der erforderlichen Luft verbrennen. Der ringförmige Raum zwischen dem äussern und dem mittlern Cylinder wurde nun nach Art der Siemens'schen Wärmespeicher mit feuerfesten Steinen lose ausgesetzt, durch deren Zwischenräume die Verbrennungsgase wieder abwärts ziehen, ihre Wärme an die Steine abgeben und unten abgekühlt in den Schornsteinkanal entweichen. Ist die Steinfüllung nach einiger Zeit auf helle Glühhitze gebracht, so wird der Gasstrom abgestellt und in einen zweiten gleichartigen Apparat geleitet, während der kalte Wind in den ersten eintritt an einer oberhalb des Gasabzugs gelegenen Stelle. Er durchströmt in aufsteigender Richtung die glühende Steinfüllung, erhitzt sich an dieser und nimmt dann seinen Weg durch den Verbrennungsschacht abwärts nach der Heisswindleitung. Diese erste Konstruktion

zeigte mancherlei Nachtheile. Einmal war es unmöglich, die heissen Gase zu zwingen, an allen Seiten des Verbrennungsschachtes in gleicher Menge nach unten zu fliessen; die Hauptmenge derselben strömte vielmehr nach der Seite ab, wo der Austritt in den Fuchs erfolgt, was eine ungleichmässige Erhitzung der Steinfüllung zur Folge hatte. Sodann versetzten sich die Zwischenräume der Steine sehr bald mit Gichtstaub, wodurch sowohl der Zug gehindert als die Wärmeaufnahme seitens der Steine erschwert wird. Eine gründliche Reinigung von

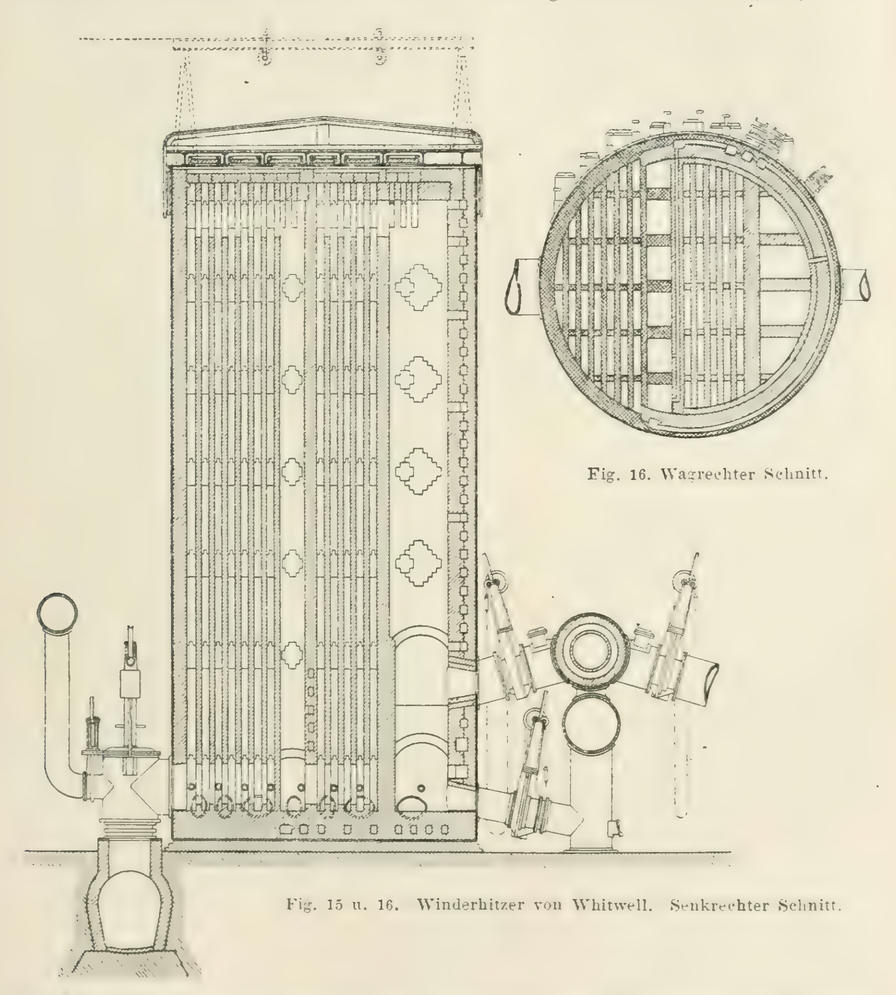


Fig. 16. Wagrechter Schnitt.

Fig. 15 u. 16. Winderhitzer von Whitwell. Senkrechter Schnitt.

Gichtstaub ist nicht ausführbar, weshalb der Wirkungsgrad dieser Apparate ausserordentlich herabsank.

Die geschilderten Uebelstände vermied Whitwell zwar durch seine erste Konstruktion, tauschte aber andere dafür ein. Er errichtete in dem cylindrischen Hohlraum parallel zu einem Durchmesser 13 dünne Wände und stützte sie durch fünf gleiche, die senkrecht zu den ersten stehen, gegeneinander, sowie gegen die Umfassungswand ab. Sieben der ersteren reichen vom Boden nicht ganz bis zum

Gewölbe; die zwischen ihnen befindlichen sind unten durchbrochen und setzen sich oben bis an das Gewölbe fort. So erhielt er einen dreizehnmal auf- und absteigenden Kanal, der in einer Richtung von den im ersten Cylinderabschnitte verbrennenden Gasen, in der anderen von dem Winde durchstrichen wird. Im Gewölbe angebrachte Einsteigöffnungen gestatten das Befahren und gründliche Reinigen des Gasweges nach Art der Schornsteine. Die Nachtheile der beschriebenen Einrichtung bestehen in einer sehr erheblichen Verminderung der Heizfläche und in dem durch den häufigen Richtungswechsel bedingten Druckverlust des Windes. Beiden half Whitwell durch die in Fig. 15 und 16 dargestellte Konstruktion ab.

In dem rechts gelegenen grösseren Cylinderabschnitt erfolgt die Verbrennung des aufsteigenden Gasstromes; dieser verteilt sich auf die dreissig Kanäle zwischen den beiden dickeren Wänden, die ihn abwärts führen; in den folgenden sechs weiteren Schächten steigt er nochmals auf, um endlich in den vierunddreissig linksgelegenen engen Röhren abwärts nach dem Schornsteinventil zu fliessen. Der Wind nimmt natürlich wieder den entgegengesetzten Weg und braucht auf diesem nur dreimal seine Bewegungsrichtung zu ändern.

Der Durchmesser des Apparates beträgt 6,7 m, die Höhe 14 m; an wärmeübertragendem feuerfesten Mauerwerk sind 245 cbm mit 2000 qm Heizfläche eingebaut. Bei zweistündigen Heiz- und einstündigen Blaseperioden erzielt man Windtemperaturen von 700^0 mit nur 50^0 Abnahme gegen das Ende hin.

Verbreiteter als der vorbeschriebene ist der neuere Winderhitzer von Cowper, Fig. 17 u. 18, welcher in Deutschland wenigstens neuerdings allein noch neu gebaut wird. Er besitzt, wie der ältere, einen cylindrischen Verbrennungsschacht, der aber jetzt an den Schachtumfang gerückt ist. Der eigentliche Heizraum ist durch zahlreiche dünne Wände in viele (bis zu 500) Röhren von quadratischem Querschnitt mit 120 bis 160 mm Seitenlänge getheilt, die unten auf einem dicken eisernen Roste oder auf Steinbögen ruhen. Der Weg des Gases bezw. des Windes ist höchst einfach, einmal aufwärts und einmal abwärts. Bei 6,5 m Durchmesser und 17,6 m Höhe enthält der Apparat 382 cbm Mauerwerk mit 4800 qm Heizfläche. Die Leistung ist mindestens gleich der des Whitwellapparates, oft besser, bis zu 800^0 Windtemperatur bei ebenso geringen Schwankungen.

Die Schwierigkeiten, welche der Aufbau der vielen Heizröhren aus dünnen hochkantig stehenden Steinen bietet, suchte man durch Anwendung von Formsteinen zu umgehen. Man gab ihnen sechseckige Gestalt mit cylindrischer Oeffnung, die Form sechsstrahliger Sterne mit sechseckiger Oeffnung, die beim Zusammensetzen mittels der Strahlen ebensolche sechseckige Kanäle zwischen sich lassen und endlich rechteckigen Grundriss mit gleichgestalteter Oeffnung, so dass zwischen vier Steinen ebenfalls gleichgrosse Röhren entstehen. Diese Formsteine sind aber nicht nur kostspieliger als die einfachen flachen Platten, sondern haben auch den Nachtheil geringerer Heizfläche, so dass man bei Neubauten fast ausnahmslos zu den quadratischen Schächten zurückkehrt.

Die Verlegung des Verbrennungsschachtes nach der Seite bewirkt zwar eine etwas bessere, aber noch nicht vollkommen gleich-

mässige Vertheilung des Gasstromes; die seitwärts des Schachtes gelegenen Röhren blieben noch immer kälter als die in der Stromrichtung liegenden. Zur Abhilfe macht man den Schacht von elliptischem Querschnitt; andere geben ihm die Gestalt eines Cylinder-

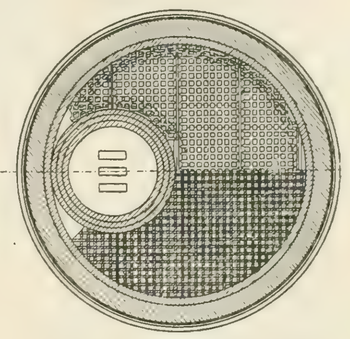


Fig. 18. Wagerechter Schnitt.

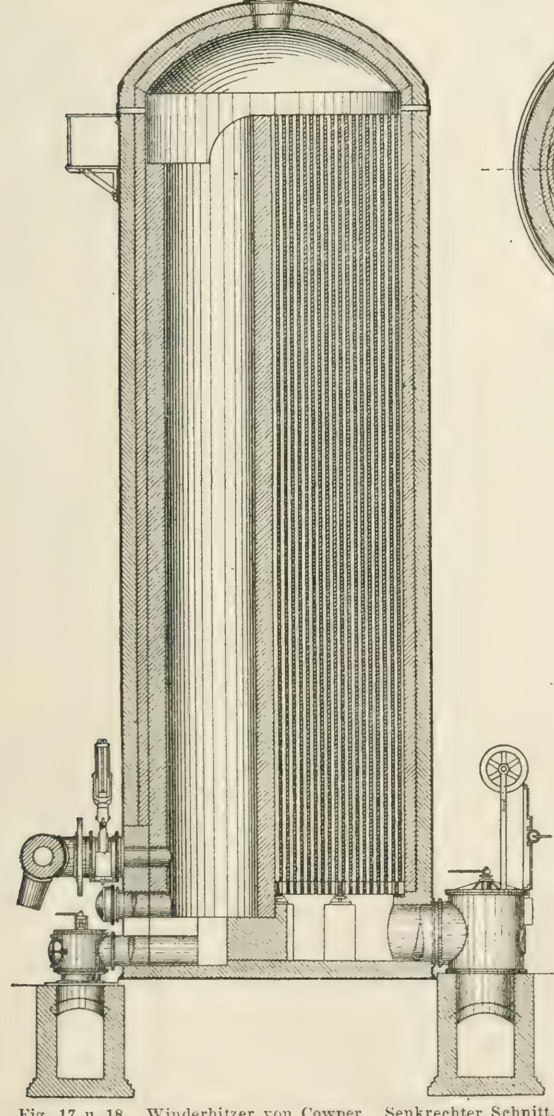


Fig. 17 u. 18. Winderhitzer von Cowper. Senkrechter Schnitt.

abschnittes, wie Whitwell. In Lothringen bedeckte man die mittleren Heizröhren zum Theil mit feuerfesten Platten, um die durch sie fliessende Gasmenge zu vermindern; da aber diese Deckel, falls sie brechen, in die Heizröhren fallen und sie verstopfen, so verbaute Lürmann die zum Gasabzug führenden Oeffnungen unterhalb des Rostes teilweise mit Steinen und erzielte so dieselbe Wirkung. Böcker endlich machte die mittleren Heizröhren enger als die seitwärts gelegenen, um den Gasstrom nach diesen hinzulenken. Alle diese Massnahmen waren mehr oder minder von Erfolg. Vollständig scheint aber die Aufgabe der gleichmässigen Erhitzung des Steinwerkes noch nicht gelöst zu sein.

Die Reinigung der Röhren von dem abgesetzten Gichtstaub erfolgt mittels beschwerter Drahtbürsten, wie die enger Schornsteine. Um die dazu erforderliche Ausserbetriebsetzung zu umgehen, hat man vielfach zur Erschütterung der die Röhren erfüllenden Luftsäule mittels

Böllerschüssen gegriffen. Am wirksamsten hat sich das von Bremme in Julienhütte O. S. gewählte, leider aber nicht überall anwendbare Verfahren erwiesen, die staubigen Gichtgase durch staubfreie, bei dem Verkoken unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse überschüssig bleibende Koksofengase zu ersetzen.

Für einen grossen Hochofen hat man vier solcher steinerner Winderhitzer nöthig, von denen jederzeit zwei auf Gas, einer auf Wind stehen; der vierte dient als Reserve oder unterliegt der Reinigung. Für zwei Hochöfen kommt man mit sieben Apparaten aus.

An die Winderhitzer schliesst sich die Heisswindleitung, die man aus Kesselblech herstellt und zum Schutze vor Wärmeverlusten ausmauert, der geringeren Belastung wegen mit porösen Steinen von einem das des Wassers nicht erheblich übersteigenden Volumengewicht.

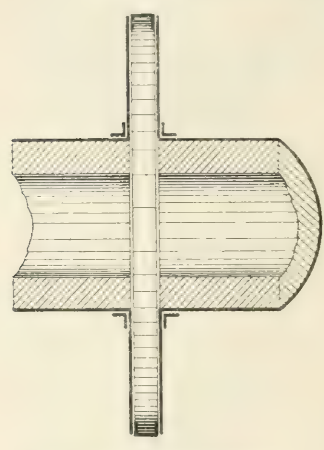


Fig. 19. Tellerkompensation. Schnitt.

Da diese Leitungen in Folge der nicht zu vermeidenden Temperaturschwankungen ihre Länge ändern, ist es nöthig, hie und da Ausgleichvorrichtungen einzuschalten. Heute sind allgemein sogen. Tellerkompensationen in Gebrauch, wie Fig. 19 eine darstellt. Sie sind aus zwei, am Umfange mittels U-Eisen verbundenen Blechtellern hergestellt, die bei den Längenänderungen der Leitung sich biegen und bald die Gestalt einer biconvexen, bald die einer biconcaven Linse annehmen.

Der Hochofen.

a. Gestalt und Abmessungen. Der Eisenhochofen gehört zur Klasse der Schachtöfen, d. s. solche metallurgische Oefen, deren Hauptaxe senkrecht liegt und deren Aufriss erheblich die Grösse des Grundrisses überschreitet. Die denkbar einfachste Gestalt würde die eines Cylinders sein, doch muss man aus folgenden Gründen von derselben abweichen. Im unteren Theile, da, wo der Wind eintritt und das Brennmaterial verbrennt, kann nur dann im ganzen Querschnitt eine gleichmässig hohe Temperatur herrschen, wenn die Luft wenigstens annähernd bis zur Ofenaxe gelangt. Bei dem Widerstande, den die Schmelzmassen dem Winde bieten, ist die Eindringungstiefe desselben, je nach der Pressung, auf 1 bis höchstens 1,5 m beschränkt, woraus folgt, dass der Durchmesser 3 m nicht überschreiten kann. Wollte man nun dem Ofen durchaus dieselbe Weite geben, so würde sein Fassungsraum so klein werden, dass er nicht genügend Schmelzmaterial fasste, um schwer reducirbaren Erzen ein ausreichend langes Verweilen in dem wirksamen Gasstrom zu gestatten. Der Ofen muss also in den höher gelegenen Theilen weiter gemacht werden.

Der Uebergang zwischen diesem erweiterten und dem engen Theile darf kein plötzlicher sein; denn auf der ringförmigen, horizontalen Fläche würden sich die Schmelzmassen festsetzen. Man schaltet deshalb einen, den Uebergang vermittelnden kegelförmigen Teil ein.

Oberhalb dieses kann der Ofen cylindrische Gestalt haben; da sich aber dann die Schmelzmassen, wie die Erfahrung gelehrt hat, ebenfalls leicht festsetzen, so ist es vorteilhafter, diesen Theil nach oben hin etwas zusammenzuziehen, damit die festen Körper auf ihrem Wege nach unten in immer weitere Querschnitte gelangen, dabei eine leichte Auflockernng erleiden und nicht hängen bleiben.

Der Innenraum des Ofens setzt sich also zusammen aus dem unteren engen, cylindrischen Teil, dem Gestell, einem umgekehrten abgestumpften Kegel, der Rast, und einem zweiten abgestumpften Kegel, dem Schacht, dessen obere Oeffnung Gicht genannt wird. Zuweilen zieht man Gestell und Rast zu einem abgestumpften Kegel zusammen, und nicht selten schaltet man, um den Fassungsraum zu vergrössern, zwischen Rast und Schacht noch einen niedrigen Cylinder ein, den Kohlensack. Mit diesem Namen wird aber auch der weiteste Querschnitt des Ofens bezeichnet, wenn beide Kegel unmittelbar zusammenstossen. Um bei hohen Oefen nicht zu enge Gichten zu erhalten, setzt man auf den kegelförmigen Schacht zuweilen noch ein cylindrisches Stück auf. Einige Ofenprofile sind in den Figuren 20 bis 24 in 1/200 der natürlichen Grösse dargestellt.

Die Erfahrung hat es bestätigt, dass das Profil eines Ofens, wenn es nicht zu sehr von den üblichen Formen abweicht, von nur geringem Einfluss auf seine Leistungsfähigkeit und dass die Ansicht, man könne gewisse Eisensorten nur in Oefen von ganz bestimmter Gestalt herstellen, ein heute überwundenes Vorurtheil ist. Nichtsdestoweniger üben die Form und die Maasse einzelner Profilteile einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf den Gang der Oefen aus.

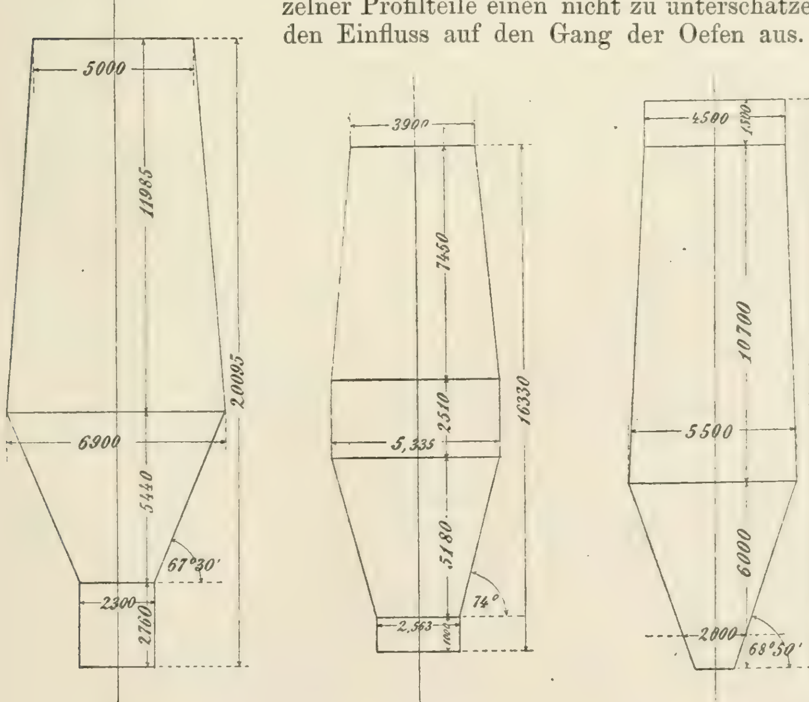


Fig. 20—24. Hochofenprofile.

Die Maasse des Hochofens, welche in einem gewissen Verhältniss zu einander stehen, werden in erster Linie von dem zur Verwendung gelangenden Brennstoff bestimmt. Je grösser dessen Festigkeit ist, und je weniger leicht er sich entzündet und verbrennt, desto höher darf der Ofenschacht sein. Man wendet desshalb für feste Koks die höchsten, für Holzkohle die niedrigsten Oefen an. Als Grenzzahlen können gelten:

Für Holzkohlen 8—13 m Höhe;
„ Steinkohlen und Anthracit 13—16 m Höhe;
„ Koks 16—26 m Höhe.

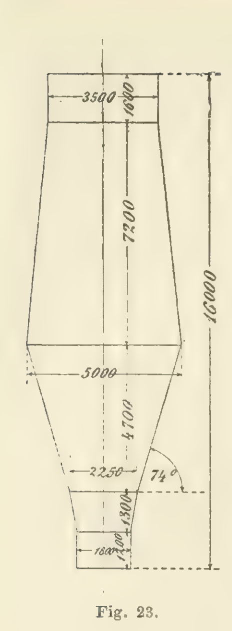


Fig. 23.

Die Weite und damit auch der Rauminhalt hängt von der Reduktionsfähigkeit und dem Metallreichthum der Erze ab; denn je reicher ein Erz ist, desto weniger Raum nimmt die zur Darstellung einer Gewichtseinheit erforderliche Menge ein; je leichter es reducirt wird, desto rascher kann der Ofeninhalt wechseln; desto weniger Raum reicht für eine bestimmte Erzeugungsmenge aus. Als Mindestmaass des erforderlichen Raumes ist für die Darstellung einer Tonne Roheisen in 24 Stunden 1,75 cbm anzunehmen. So kleine Räume sind aber nur mit sehr kleinen, unter besonders günstigen Verhältnissen arbeitenden Oefen erreicht worden. Der durchschnittliche Raumbedarf ist je nach der zu erzeugenden Eisensorte und dem Gehalte der Erze 3—7,5 cbm.

Fig. 24.

Die Erzeugung wächst und der Brennstoffverbrauch sinkt im Allgemeinen mit der Zunahme des Ofeninhaltes, aber nur, so lange man ihn in gewissen Grenzen, deren höchste bei etwa 450 cbm liegt, hält. Die aussergewöhnlich grossen Oefen Englands, von 1000 ja 1200 cbm Inhalt, haben wenigstens in beiderlei Hinsicht den gehegten Erwartungen nicht entsprochen. Holzkohlenöfen erhalten deshalb in der Regel nicht über 100, Koksöfen nicht über 400 cbm Fassungsraum.

Den Inhalt eines Ofens bestimmt, wenn die Höhe gegeben ist, der Durchmesser des Kohlensackes; man wählt ihn nicht leicht kleiner als $^1/_4$, selten grösser als $^1/_3$, meist annähernd gleich $^2/_7$ der Ofenhöhe. In engen Oefen hat der aufsteigende Gasstrom einen zwar grösseren, aber gleichmässigeren Widerstand zu überwinden als in weiten Oefen, in denen mehr Gelegenheit zur Bildung einzelner rascher bewegter Ströme gegeben ist und in Folge dessen eine ungünstige Ausnützung der Gase statt hat. Ferner wächst mit der Weite der Unterschied in der Geschwindigkeit der niedergehenden Massen; diese

eilen in der Mitte stark vor, kommen weniger vorbereitet in tiefere Zonen und beeinflussen den Schmelzgang ungünstig.

Die Höhe des Schachtes oberhalb des Kohlensackes pflegt $^1/_2$ bis $^3/_4$ der ganzen Ofenhöhe auszumachen. Die Gicht hat gewöhnlich $^3/_4$—$^5/_6$ des Kohlensackdurchmessers zur Weite, und pflegt zwischen 3 und 4,5 m zu schwanken. Sehr weite Gichten erschweren die gleichmässige Vertheilung der Beschickung und haben die Nachtheile zur Folge, welche mit der Cylindergestalt des Schachtes verbunden sind. Wird, wie es heute öfter geschieht, das Gas durch ein in die Beschickung hineinreichendes Mittelrohr abgezogen, so giebt man weiten Oefen wohl auch 5 m Gichtdurchmesser.

Die Rast alter Holzkohlenöfen war oft sehr flach und nicht mehr als 45° gegen den Horizont geneigt; heute beträgt der Rastwinkel 70—80°. Denn je grösser derselbe ist, desto weniger hemmt die Rast die niedergehenden Massen in ihrer Bewegung. Soll der Gichtenwechsel beschleunigt werden, wie es bei der Verarbeitung leicht reducirbarer und armer Erze auf wenig hoch gekohltes Weisseisen der Fall ist, so macht man den Rastwinkel grösser als beim Verschmelzen schwer reducirbarer oder reicher Erze und bei der Erzeugung mangan- bezw. siliciumreichen Eisens. Das obere Ende der Rast pflegt bei 0,33 bis 0,40 der ganzen Ofenhöhe zu liegen.

Die Abmessungen des Gestelles werden in erster Linie von der Pressung des Windes (110—440 g auf 1 qcm), in zweiter von der Art des zu erzeugenden Eisens bestimmt. Als grösstes Weitenmass haben wir schon oben etwa 3 m angegeben; ausnahmsweise findet man wohl auch 3,2 m. Je mehr es auf die Erzielung sehr hoher Temperaturen im Gestell ankommt, desto enger und höher muss es sein, wenn nicht durch starke Erhitzung des Windes die Erreichung einer hohen Verbrennungstemperatur auch in einem weiteren Raum gesichert ist. Man giebt deshalb den Gestellen zur Darstellung von Giessereiroheisen die grösste Höhe, gleich dem 1,25-fachen des Durchmessers, während für Bessemer- und Puddelroheisen Höhen vom 1,1 oder 1fachen desselben genügen. Die heutigen hohen Windtemperaturen machen uns aber von diesen Rücksichten mehr und mehr unabhängig.

Die Zufuhr des Windes erfolgt in der Formenebene, welche nur so hoch über dem Boden des Gestelles anzuordnen ist, dass dieser noch genügend warm gehalten werden kann. Höhere Lagen als 1,4 m über dem Boden kommen desshalb nicht vor; meist schwankt der Abstand zwischen 0,8 und 1,2 m. Unterhalb des Höchstmaasses kann man sich nach der Menge des im Herd (wie der untere Theil des Gestelles genannt wird) aufzusammelnden Eisens richten. Der über der Formenebene befindliche Theil des Gestelles, der Schmelzraum oder das Obergestell, wird, wie auch aus einzelnen der oben dargestellten Ofenprofile hervorgeht, nicht selten mit der Rast zusammengezogen, oder bildet einen besonderen Kegel von grösserer Neigung als die Rast.

Nach der Form des Herdes unterscheidet man Oefen mit offener und mit geschlossener Brust (Vorderseite). Bei ersteren erstreckt sich der Herd unter der Vorderwand des Obergestells, dem Tümpel, hinweg, so dass man von aussen in ihn gelangen kann; nach vorn

wird er durch den vom Schlackenblech eingefassten Wallstein abgeschlossen. Zum Tragen des Tümpels und zu seinem Schutze gegen mechanische Abnutzung ist an der vorderen Unterkante das Tümpeleisen angeordnet.

Die Oefen mit geschlossener Brust haben einen von aussen unzugänglichen Herd; sie sind heute die weitaus verbreiteteren. Oefen mit offener Brust kommen vorwiegend nur noch da vor, wo man mit Holzkohlen Eisen zum unmittelbaren Vergiessen erzeugt; solche Werke sind aber recht selten geworden. Man kann dann vor dem Giessen Proben schöpfen und von der Brauchbarkeit des aufgesammelten Roheisens sich überzeugen.

In der Formenebene des Gestelles ist die Wand von Oeffnungen durchbrochen, in welchen die Formen liegen. Deren Zahl ist auch bei kleinen Oefen mindestens zwei und steigt bis auf acht; meist sind es ihrer fünf bis sechs. Die Zahl bestimmt sich nach dem inneren Umfange des Gestells und beträgt je eine auf 1—1,3 m. An Oefen mit geschlossener Brust sind sie möglichst gleichmässig vertheilt; bei offener Brust lässt man in dieser eine Form fehlen.

Ausser den Formöffnungen besitzt das Gestell noch Abflusskanäle für die geschmolzenen Massen. Dicht über dem Boden liegt das Stichloch für den Austritt des Eisens, 200—400 mm unter der Formenebene die Schlackenform, sofern die Schlacke über die, die Oberseite des Wallsteines schützende Wallplatte fliesst.

b. Bau des Hochofens. Das den Innenraum eines Hochofens einschliessende Mauerwerk ist sowohl der mechanischen Abnutzung durch die an ihm herabgleitendenden Massen, als auch den Einflüssen hoher Temperatur und schmelzender Schlacken ausgesetzt.

Diesen vereinten Angriffen kann nur ein mechanisch festes und höchst feuerbeständiges Material widerstehen. Die feuerfesten Sandsteine, welche früher viel Anwendung fanden, unterliegen zu sehr dem Angriff der basischen Schlacken, wie sie die Kokshochöfen erzeugen, und sind deshalb so gut wie vollständig durch Chamottesteine von möglichst hohem Thonerdegehalt (33—37 Proc.) verdrängt worden. Reinheit von Eisenverbindungen ist eine Hauptbedingung für deren Haltbarkeit; denn diese werden reducirt und geben Anlass zur Ablagerung von Kohlenstoff, welcher die Steine zersprengt. Hoher Thonerdegehalt stärkt den Widerstand gegen das Anfressen durch die Schlacken. Da Kohlenstoff gegen diesen Angriff gänzlich unempfindlich ist, so hat man seit einigen Jahren nach dem Vorgange von Burgers in Schalke den unteren Theil der Rast, das Obergestell und den Herd mit Kokssteinen ausgefüttert. Man stellt dieselben her aus zerkleinertem und mit entwässertem Theer zu einer plastischen Masse gekneteten Koks, stampft oder presst sie in Formen und glüht sie in diesen aus. Der verdampfende Theer hinterlässt einen als Bindemittel dienenden Koks. Die ungenügende mechanische Festigkeit solcher Steine hat neuerdings die meisten Hochöfner von ihnen wieder absehen lassen. Manche haben sie durch Magnesitsteine ersetzt, von deren allgemeiner Verwendung aber der sehr hohe Preis abschreckt.

So lange die heute als falsch erkannte Ansicht herrschte, man müsse zur Wahrung eines regelmässigen Schmelzganges die im Ofen

entwickelte Wärme demselben möglichst vollständig erhalten, machte man zum Schutze vor Wärmeverlusten durch Ausstrahlung die Ofenwände ausserordentlich dick und stellte sie in ihrer grössten Masse aus gewöhnlichen Steinen her. Sie bestehen dann aus zwei, mit einander nicht im Verband gemauerten Theilen, dem inneren, feuerfesten Kernmauerwerk und dem äusseren nicht feuerfesten Rauhgemäuer. Als man einerseits den geringen Einfluss der Wärmeverluste auf den Verlauf des Processes, andererseits deren wohlthätige Einwirkung auf die Haltbarkeit des Mauerwerkes erkannte, wurde das Rauhgemäuer durch einen die Festigkeit des Kernschachtes ebenso gut sichernden Blechmantel ersetzt. Dieser konnte noch wie das Rauhgemäuer gleichzeitig als Träger für das Gichtplateau dienen.

Ein weiterer Fortschritt besteht in der Unabhängigmachung des während des Betriebes in seinen Maassen sich allmählich ändernden Kernschachtes von dem Gichtplateau, welches sich auf Säulen, Gitterträger oder auf ein den Ofen in einem entsprechenden Abstande umgebendes Mauerviereck stützt. Der Ofen selbst wird dann durch zahlreiche senkrechte und waagerechte Bänder zusammengehalten.

Ein Ofen neuer Bauart ist in Fig. 25 dargestellt. Er steht auf einem gemauerten Sockel so hoch, dass die Schlacke sowohl wie das Roheisen unmittelbar in die Transportwagen fliessen bezw. verladen werden können, ohne gehoben werden zu müssen. In den Sockel ist auch der Bodenstein, das ist das die Sohle bildende feuerfeste Mauerwerk, eingelassen. Der Name stammt von der Verwendung feuerfester natürlicher Steine her, die man in mächtige, dicke Stücke von regelmässiger Form und solcher Grösse brachte, dass eins die ganze Sohle bildete. In Belgien, Frankreich und dem westlichen Deutschland wählte man hierzu gern das Quarzkonglomerat von Huy in Belgien. Heute macht man den Bodenstein aus grossen Chamottesteinen von solchem Schnitte, dass sie ein umgekehrtes scheitrechtes Gewölbe bilden. Man bezweckt damit, ein Heben des Bodensteins durch darunter gelangtes (durch die Fugen gesickertes)

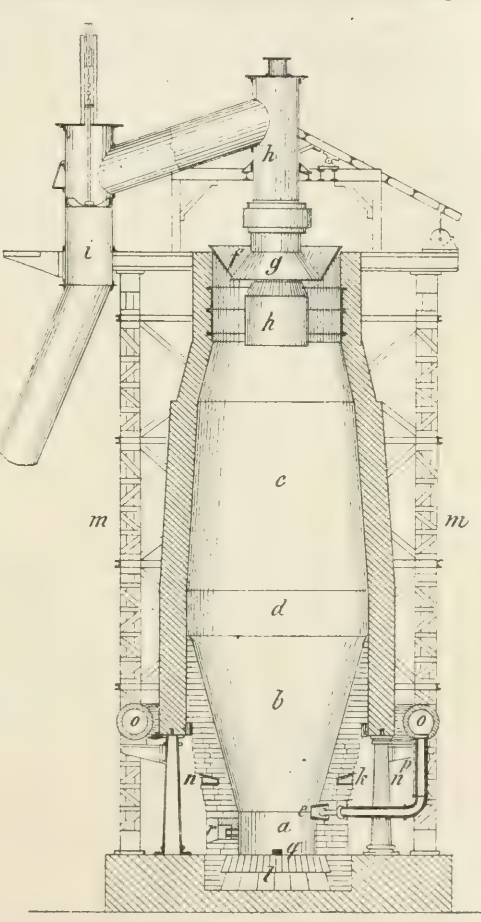


Fig. 25. Hochofen. Senkrechter Schnitt.

Metall zu verhindern. Auf dem Sockel errichtet man zunächst das Traggerüst für das Gichtplateau, stellt dann in entsprechendem Abstande von der Mitte die Tragsäulen für den Schacht auf, legt auf diese einen schweren, gegossenen und mittels Schrumpfbändern aus Segmenten zusammengefügten Tragkranz und mauert nun unter fortwährender Kontrolle mittels der um eine Mittelsäule drehbaren Schablone den Schacht auf. Früher stellte man ihn allgemein aus grossen Formsteinen her, deren Länge der Dicke der Schachtwand entsprach; heute wendet man vielfach Steine kleinen Formates an, von denen zwei Sorten, Läufer und Binder, erforderlich sind. Beide sind natürlich Ringausschnitte; während aber die Länge der ersteren in der Richtung des Umfanges liegt, haben letztere mehr Keilform und haben ihre grösste Erstreckung in der Richtung des Radius. Sie dienen zur Verbindung je zweier Reihen Läufer unter einander. Diese kleinen Steine ändern beim Brennen ihre Gestalt weniger als die grossen, welche, um ein dichtes Mauerwerk zu geben, einzeln sorgfältig nach Schablonen bearbeitet werden müssen. Sie sind an und für sich theurer als kleine Steine und werden es durch diese Nacharbeit noch mehr. Ausserdem sind eine grosse Zahl verschiedener Formen nöthig, entsprechend dem wechselnden Durchmesser des Schachtes. Dagegen wird natürlich die Zahl der Fugen erheblich vermindert und die sorgfältige Ausführung des Mauerwerks erleichtert. Als Mörtel verwendet man eine dicke Milch von feuerfestem Thon; er hat nicht die Aufgabe, wie bei gewöhnlichem Mauerwerk, eine Verbindung der Steine herzustellen, sondern soll nur die möglichst enge zu haltenden Fugen füllen, um das Eindringen der Gase zu verhüten. Nicht weit unterhalb der Gicht, da wo die aus dem Fülltrichter hereinstürzende Beschickung gegen das Mauerwerk schlägt, schützt man dasselbe durch einen starken Ring aus Gusseisen vor Abnutzung. Die Dicke der Schachtwand beträgt unten 80 cm, im oberen Theile meist nur 60 cm.

Nachdem der Schacht vollendet ist, schreitet man zur Zustellung des Ofens, worunter man den Aufbau des Gestelles und der Rast versteht. Beide Theile werden aus grossen Formsteinen hergestellt; in einzelnen Fällen sind allerdings auch kleine Steine unter Verwendung eines bindenden, in der Hitze erweichenden Mörtels nach Lürmann's Angaben benutzt worden. Die Dicke der Gestellwand beträgt in der Regel 1 m; die der Rast nimmt, wie aus der Abbildung ersichtlich, nach oben hin allmählich ab. Es muss hervorgehoben werden, das letztere mit dem Schachtmauerwerk, gegen welches sie sich anlegt, nicht in Verband steht, damit sie sich nach der Inbetriebnahme ungehindert nach oben ausdehnen kann.

Gestell und Rast sind sehr kräftig zu verankern und zu binden mittels gusseiserner Ankerplatten und sehr starker Rundeisen- oder Flacheisenbänder; denn diese Theile unterliegen in Folge der hohen in ihnen herrschenden Temperatur besonders stark dem Auseinandertreiben, was ein Eindringen von Gasen und flüssigen Massen in die geöffneten Fugen, schliesslich eine Zerstörung des Gemäuers zur Folge hat. Neuerdings ist die Rast mehrfach mit einem aus Blech genieteten Panzer versehen worden; dieser verhütet zwar die Lockerung des Mauerwerks in vollkommener Weise, macht aber Ausbesserungen,

die gerade dort nicht selten nöthig werden, fast unmöglich. Im Gestellmauerwerk werden rechteckige Oeffnungen für die Windformen, Schlackenform und das unmittelbar über dem Bodenstein liegende Stichloch ausgespart. Die Umgebung des letzteren ist besonders gut zu verankern.

Das Mauerwerk eines Hochofens unterliegt in seinem unteren Theile in Folge gemeinschaftlicher Einwirkung von Hitze und Schlacken sehr starker Abnutzung. Diese möglichst zu verhindern, giebt es ausser der Anwendung nicht angreifbarer Steine (Koks- und Magnesitsteine, s. o.) kein besseres Mittel, als kräftige Kühlung mittels Wasser. Rundum in Gestell- und Rastwand, ja selbst in den Schacht, und,

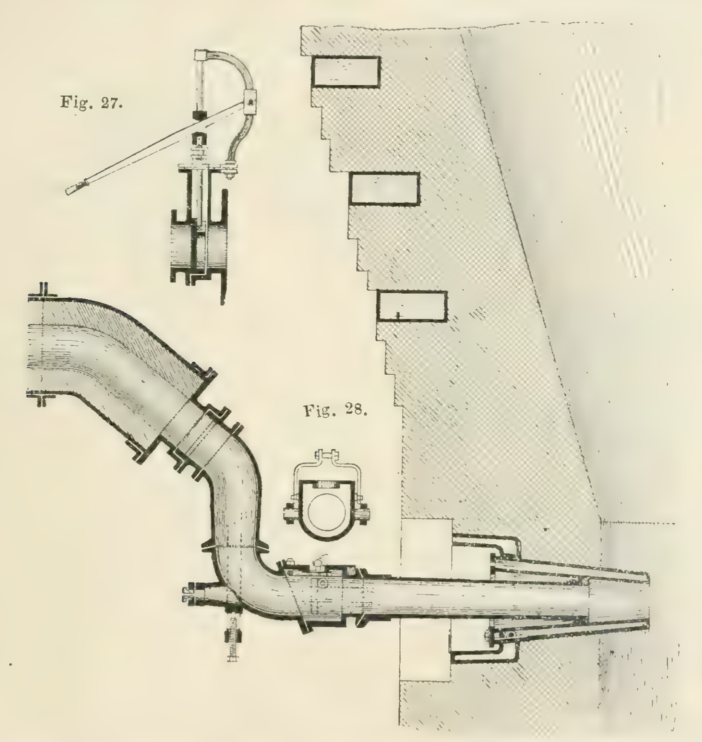


Fig. 26. Düsenstock. Fig. 27. Absperrschieber. Fig. 28. Sicherheitsklappe.

wenn in Folge von Oberfeuer auch dessen obere Theile in Mitleidenschaft gezogen werden, bis hoch hinauf, legt man zahlreiche bronzene Kühlkästen, die fortwährend von einem Strome kalten Wassers durchflossen werden. Im Ganzen beträgt dieser Wasserverbrauch für einen grossen Kokshochofen in der Minute 1000 bis 1100 l.

Nachdem das Mauerwerk eines Hochofens fertiggestellt ist, kann zur Ausrüstung mit dem nöthigen Zubehör, als welches die Vorrichtungen zur Windvertheilung und die Gasfänge mit Leitungen und Reinigern in Betracht kommen, geschritten werden.

c. Windvertheilung. Rund um den Hochofen zieht sich, auf Konsolen des Tragkranzes ruhend, eine ausgemauerte blecherne Leitung, das sog. Kranzrohr, welches an die von den Winderhitzern her

kommende Hauptwindleitung anschliesst, aber durch einen Schieber von ihr abgesperrt werden kann. Von diesem Kranzrohre zweigen sich soviele engere Leitungen ab, als Formen vorhanden sind.

Diese Zweigleitungen, Düsen- oder Windstöcke genannt, führen zunächst senkrecht oder auch schräg nach dem Hochofen hin abwärts und gehen dann in ein horizontales Rohr über, an dessen Ende ein kürzeres loses Stück angesetzt wird, das in die Form mündet und den Namen Düse führt. Die Form endlich, das letzte Ende jeder Zweigleitung, liegt im Hochofenmauerwerk fest und ragt noch ein Stück (200—300 mm) in den Ofenraum hinein, ist also auf dieser Strecke vom Feuer umgeben.

Die Düsenstöcke sind von sehr verschiedener Einrichtung, immer aber aus mehreren Stücken zusammengesetzt, so dass man sie bei

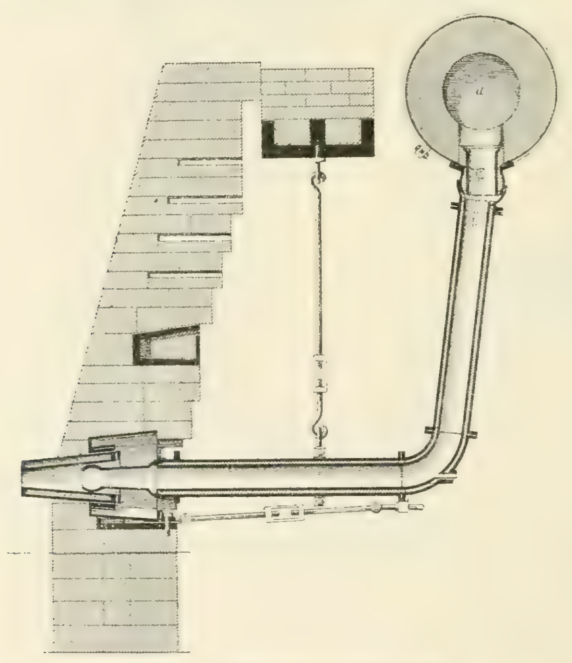


Fig. 29. Düsenstock von van Vloten.

Arbeiten am Gestell, z. B. beim Auswechseln von Formen, ganz oder theilweise entfernen kann. Die einzelnen Theile der Düsenstöcke sind entweder teleskopartig in einander verschiebbar oder auch an ihren Enden mit Kugelflächen versehen (Fig. 26), so dass sie in jeder Lage dichten Schluss haben und dann mit Ringen, die über zwei an sie angegossene Zapfen gestreift und durch Keile angezogen werden, an einander befestigt. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten und von Belästigung der Schmelzer durch die Hitze werden die feststehenden Theile der Zweigleitungen ausgemauert, mit Schutzhüllen umwickelt oder auch nach van Vloten aus zwei in einander geschobenen dünnwandigen Eisenröhren hergestellt, deren Zwischenraum man mit Asbestwärmeschutzmasse ausfüllt (Fig. 29). Diese letzteren Vorrichtungen haben, zumal auch ihre Befestigung durch zwei Zugstangen

sich höchst einfach gestaltet, den Vorzug geringen Gewichtes und geringen Raumbedarfs. Dagegen lassen sich in ihnen nicht leicht die sonst stets vorhandenen Absperrvorrichtungen (Drosselklappen, Schieber) anbringen, welche gestatten, im Bedarfsfalle die einzelnen Windströme ganz abzustellen. Vielfach findet man in den Düsenstöcken Klappen angeordnet z. B. Fig. 28, die durch den Windstrom gehoben werden und in dieser Stellung eine ins Freie führende Oeffnung schliessen. Wird der Wind abgestellt, so fallen sie in Folge ihres Gewichtes herab und schliessen den Düsenstock gegen die Düse hin ab, lassen aber die vorerwähnte Oeffnung frei.

Auf diese Weise sollen Explosionen vermieden werden, wenn beim Stillstande Gas aus dem Ofen in die Leitung zurücktritt, das sich dann beim Wiederanlassen des Windes mit diesem entzünden würde. Dasselbe Ziel erreicht man sicherer (die Klappen funktioniren nicht immer in gewünschter Weise), wenn man bei jedem Stillstande die Düsen etwas zurückzieht, so dass das Gas aus der Form unmittelbar in's Freie gelangen kann.

Die Düsen sind kurze, gusseiserne Rohre, die sich vorn dicht an die Form, hinten an den Düsenstock anschliessen und lediglich durch den Druck des letzteren in ihrer Stellung festgehalten werden. Man hält von ihnen ganze Sätze mit verschiedenem inneren Durchmesser vorräthig, da mit ihrer Hilfe die Menge des eingeblasenen Windes geregelt wird. Zieht man vor, immer dieselben Düsen zu benutzen, so müssen kurze, kegelförmige Rohrstücke von verschiedenem Durchmesser vorhanden sein, die man in die Form selbst einlegt und als Formfutter bezeichnet.

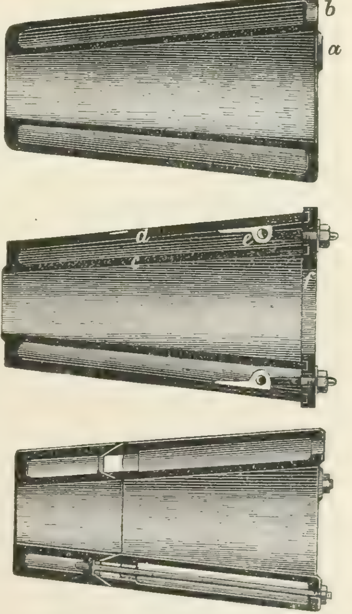


Fig. 30—32. Windformen.

Die Formen Fig. 30—32 sind doppelwandige konische Röhren, meist aus Bronze gegossen, aber auch aus Kupferblech gelöthet, welche die Formöffnungen des Mauerwerks ausfüllen. Der sicheren Lagerung wegen ruhen sie heute allgemein nicht im Mauerwerk allein, denn dieses wird häufig weggefressen, sondern mit ihrem hinteren, weiteren Theil in gleichfalls doppelwandigen Kästen aus Eisen oder Bronze. Die Hohlräume zwischen den Wänden von Formen und Formkästen werden von kaltem Wasser durchflossen. Besonders der vordere, im Feuer liegende Theil der Formen, der Rüssel, wird durch die an ihm hingleitenden harten Koks stark abgenutzt und zwar zunächst an der oberen Seite; behufs gleichmässigen Verschleisses müssen sie von Zeit zu Zeit um 90 oder 120° gedreht werden, was aber bei Formen, die in einem Stück gegossen sind, meist zu unbequemen Lagen der Wasserrohre führt. Durch Anbringung eines Deckels am hinteren Ende wird dieser Uebelstand vermieden. Behufs Verminde-

rung des Aufwandes für verschlissene Formen haben Tiemann in Dortmund und Dango und Dinnenthal in Siegen Formen mit auswechselbarem Rüssel konstruirt. Die Menge des die Formen durchfliessenden Kühlwassers ist so zu bemessen, dass es beim Austritt auf nicht mehr als 30° erhitzt ist.

d. Gasabführung. In älteren Zeiten entströmte das Gas der offenen Gicht und verbrannte mit blasser, bläulicher, zuweilen gelblicher, ja auch rother Flamme, letzteres aber nur, wenn der Ofen nicht regelmässig ging oder eine Störung des Garganges im Anzuge war. Man besass also in der Farbe der Gichtflamme ein Mittel zur Beurtheilung des Ofenganges, dessen man sich auch dann noch lange Zeit nicht begeben wollte, als längst der Werth des Gichtgases als Brennstoff erkannt und es zur Winderhitzung, Kesselheizung u. s. w. in Verwendung genommen war. Die ersten Vorrichtungen zur Gasentnahme liessen deshalb die Gicht offen und fingen eine Strecke unterhalb der Beschickungsoberfläche nur einen Theil des Gases ab, umsomehr, je dichter die Beschickung lag, je grösser also der Unterschied zwischen den Widerständen war, die sich dem Gasstrom auf den beiden Wegen, durch den Gasfang, die Leitungen und die Verbrennungsvorrichtungen einerseits, und durch die oberhalb der Entnahmestelle liegenden Erze und Brennstoffe andererseits, war. Heute verschliesst man allgemein die Gicht vollständig, um nicht das Geringste an Gas zu verlieren. Diese geschlossenen Gasfänge haben Fülltrichter zur Aufnahme der Beschickung und werden nur für so kurze Zeit geöffnet, als erforderlich ist, um die Massen in den Ofen hinabrollen zu lassen. Eine Beobachtung der Beschickungsoberfläche oder gar eine Vertheilung der Massen über den Gichtquerschnitt mittels Werkzeugen, wie man sie ehemals vornahm, ist somit gänzlich ausgeschlossen.

Der regelmässige Gang des Hochofens hängt aber so sehr von einer zweckentsprechenden Anordnung der Brennstoffe und der Erze im Schachte ab, dass bei der Konstruktion der Gasfänge hierauf besonderes Gewicht gelegt werden muss und ihre Einrichtung mehr von dieser zweiten Aufgabe als von der ersten, die Gase zu sammeln, bestimmt wird.

Heute sind besonders folgende drei Anordnungen verbreitet:

Der Langen'sche Gasfang (Fig. 33), bestehend aus einem gusseisernen, an der engeren Oeffnung mit dem Umfange der Gicht zusammenfallenden Sammeltrichter für die Beschickung, einer cylindrischen, an Ketten aufgehängten Blechglocke und dem oberhalb der Gicht mündenden Gasabzugsrohr. Die beiden letzten Theile sind durch einen Wasserverschluss abgedichtet.

Der Parry'sche Trichter mit mittlerer Gasabführung (Fig. 25). Der Sammeltrichter *f* hängt hier in die Gicht hinein; ein abgestumpfter an Ketten hängender Kegel *g* legt sich mit seiner Mantelfläche an den unteren Rand des ersteren und verschliesst ihn; das Gasabzugsrohr *h* geht durch den Kegel und reicht bis auf etwa 2 m in die Beschickung. Während das Eintragen der Beschickung bei Langen's Gasfang durch Heben der Glocke bewirkt wird, muss hier der Kegel gesenkt werden.

Der Buderus'sche Gasfang, eine Verbindung beider vorigen (Fig. 34), hat den in den Ofen hinabreichenden Parry'schen Trichter

und zum Verschluss eine Langen'sche Glocke, ausserdem aber noch einen oben offenen, an zwei Stangen aufgehängten abgestumpften Kegel, welcher durch die Trichteröffnung nach abwärts gesenkt werden kann. Das Gas wird oberhalb der Beschickung abgeführt.

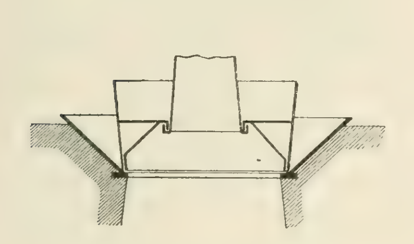


Fig. 33. Langen'sche Glocke.

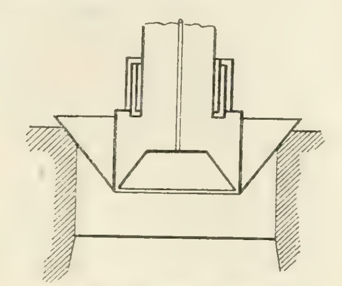


Fig. 34. Buderus' Gasfang.

Vorderhand möge es genügen, die Einrichtung dieser drei Apparate und ihre Wirksamkeit als Gichtverschlüsse, vermöge welcher sie sämmtliches Gas zwingen, in die Leitungen einzutreten, kennen gelernt zu haben. Auf ihre Wirkung als Beschickungsvertheiler werden wir weiter unten eingehend zurückkommen.

An das Gasabzugsrohr schliesst sich unmittelbar die Gasleitung an; sie führt zunächst abwärts in die Gasreiniger oder Staubkästen und dann in die Hauptleitung, in welcher sich die Gase aller Oefen vereinigen, und von der aus dann wieder die Rohre nach den einzelnen Verbrauchsstellen sich abzweigen. Unmittelbar an der Gicht und von dieser aus zugänglich ist ein Ventil angebracht, welches gestattet, beim Stillstande eines Ofens diesen von der gemeinsamen Leitung abzusperren; eine Klappe am oberen Ende des Gasabzugsrohres dient dazu, die Gase nach Belieben ins Freie zu entlassen.

Mit dem Gasstrom entweicht aus dem Ofen Gichtstaub, und zwar in um so grösserer Menge, je feiner die Erze sind. Dieser Staub erschwert nicht nur das Verbrennen des Gases, sondern setzt sich auch an den zu beheizenden Körpern (an den Wänden der Winderhitzer, den Dampfkesseln) ab und verhindert bald die Wärmeübertragung in sehr störender Weise, so dass eine gründliche Reinigung der Gase von diesem Staube unbedingtes Erforderniss für gedeihliche Verwendung derselben ist.

Man hat zweierlei Gichtstaub zu unterscheiden; erstens solchen, welcher aus mitgerissenen Erz- oder Brennmaterialtheilchen besteht, von verhältnissmässig grobem Korne ist und sich leicht absetzt; zweitens einen äusserst feinen weissen Staub, welcher erst beim Verbrennen des Gases aus Bestandtheilen desselben entsteht. Dieser wird zum grössten Theile zum Schornstein der mit dem Gase geheizten Feuerungen hinausgeführt, den Kopf desselben weiss färbend und einen leichten weissen Rauch bildend, welcher gestattet, selbst auf eine Meile Entfernung Schornsteine von Gichtgasfeuerungen von allen anderen zu unterscheiden. Er besteht wesentlich aus Silikaten, freier Kieselsäure und Chloriden und kann durch die Reinigungsvorrichtungen nicht zur Abscheidung gebracht werden.

Die Trennung des Gases von dem gröberen Staub erfolgt teils

in den Gasleitungen selbst, besonders dann, wenn diese recht weit (1,5 m im Dchm.) gemacht werden, damit die Geschwindigkeit des Gasstromes nur gering ist, teils in besonderen Vorrichtungen, den Staubsammlern. Die Staubabsonderung erfolgt nach zwei Principien, durch plötzliche Verminderung der Stromgeschwindigkeit und durch plötzliche Umkehrung der Stromrichtung. Verfährt man nach ersterem, so werden an geeigneten Stellen sehr weite Blechgefässe von Kasten- oder Cylinderform in die Leitung eingeschaltet, deren grosser Querschnitt die Bewegung des Gasstromes verlangsamt. Die Wirkung ist nicht immer die gewünschte, wesshalb man wohl annehmen muss, dass der Strom mit ziemlich gleicher Geschwindigkeit von der Eintritts- zur Austrittsstelle sich hinbewegt, während ausserhalb desselben der Kasten von einer ruhenden Gasmasse erfüllt wird. Bei Anwendung des zweiten Princips lässt man die von der Gicht herabkommende Leitung in einen auf der Hüttensohle stehenden z. Th. mit Wasser gefüllten Kasten münden und führt gleich neben demselben ein zweites gleichweites Rohr senkrecht aufwärts in die gewöhnlich auf Säulen ruhende horizontal liegende Hauptgasleitung. Der Gasstrom muss also in dem Kasten plötzlich umkehren, was die schwereren Staubkörnchen nicht leicht thun; sie fallen vielmehr in das Wasser, werden zu Schlamm und dieser lässt sich durch eine seitliche, vom Wasser verschlossene Oeffnung ausziehen, ohne dass eine Unterbrechung des Betriebes nöthig wäre. Die Formen der Staubsammler sind so mannigfaltig, dass es unmöglich ist, auf ihre Beschreibung näher einzugehen. Erwähnt sei nur noch, dass auch die Abkühlung des Gases von günstigem Einfluss auf die Ausfällung des Staubes ist, so dass man an einzelnen Orten sogar dazu gegriffen hat, sie durch Einführung mittels Brausen fein vertheilten Wassers zu begünstigen.

Die Gasleitungen und Reiniger sind mit zahlreichen, durch das eigene Gewicht schliessenden Explosionsklappen zu versehen, um bei etwa vorkommender Mischung des Gases mit Luft eine von den Brennstellen rückwärts schlagende Explosion für den Hochofen unschädlich zu machen. Ferner haben sie in geeigneten Entfernungen an der unteren Seite Abfallstutzen für die Entfernung des abgesetzten Staubes bei den von Zeit zu Zeit vorzunehmenden allgemeinen Reinigungen und zahlreiche Einsteigöffnungen für die reinigenden Arbeiter und zur Entfernung des Gasinhaltes vor einer solchen Arbeit.

Der Hochofenprocess.

a. Reduktion und Kohlung. Der Zweck des Hochofenbetriebes ist die Reduktion der Eisenoxyde, gegebenenfalls nach voraufgegangener Zerlegung von Eisensauerstoffsalzen, sowie Kohlung und Schmelzen des erzeugten Metalles. Die Reduktion von Metalloxyden kann nun, wie bekannt, sowohl unmittelbar durch Kohlenstoff (direkt) als auch durch Kohlenoxyd (indirekt) erfolgen.

Im ersten Falle verläuft z. B. die Reduktion des Eisenoxyduls nach folgender Gleichung:

$$FeO + C = Fe + CO,$$

d. h. 72 kg Eisenoxydul + 12 kg Kohlenstoff setzen sich um in 56 kg Eisen und 28 kg Kohlenoxyd. Die Verbrennungswärme eines Kilogrammes Eisen zu Oxydul ist 1353 WE., die eines Atomes somit

75 768 WE.; ein Kilogramm Kohlenstoff liefert bei der Oxydation zu Kohlenoxyd 2387 WE., ein Atom 28 644 WE. Einem Wärmeaufwand von 75 768 WE. steht also eine Wärmeentwickelung von nur 28 644 WE. gegenüber und das Deficit von 47 124 WE. muss durch Oxydation weiterer 19,74 kg Kohlenstoff gedeckt werden. Die Reduktion eines Atomes Eisen aus Eisenoxydul kostet demnach 31,74 kg Kohlenstoff.

Bei indirekter Reduktion findet folgende Umsetzung statt:

$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

56 kg Eisenoxydul + 28 kg Kohlenoxyd ergeben 28 kg Eisen und 44 kg Kohlensäure.

Der Wärmeverbrauch ist gleich dem vorigen, aber die entwickelte Wärme beträgt hier 28 : 2440 = 68 320 WE., so dass nur ein Deficit von 7448 WE., entsprechend 3,05 kg Kohlenoxyd, zu decken bleibt. Ein Atom Eisen erfordert also nur 13,31 kg Kohlenstoff zur Reduktion.

Führt man dieselbe Rechnung auch für die anderen Oxydationsstufen des Eisens durch, so ergiebt sich auf ein Atom Eisen

für Eisenoxyduloxyd

bei direkter Reduktion ein Bedarf von 38,80 kg Kohlenstoff
„ indirekter „ „ „ „ 16,21 kg „

für Eisenoxyd

bei direkter Reduktion ein Bedarf von 43,13 kg Kohlenstoff
„ indirekter „ „ „ „ 17,67 kg „

Die indirekte Reduktion erfordert auf alle Fälle weniger als die Hälfte Kohlenstoff wie die direkte des entsprechenden Oxydes. Da aber Eisenoxydul nie frei auftritt, sondern nur in Verbindungen, die bloss durch Kohlenstoff zerlegt werden können, so kommt für dieses die indirekte Reduktion überhaupt nicht in Betracht; die höheren Oxyde werden aber bei regelrechtem Ofengang ausschliesslich durch Kohlenoxyd reducirt; wir dürfen desshalb auch nur folgende Werthe für den Kohlenstoffbedarf einander gegenüberstellen:

31,74 kg für 1 Atom Eisen aus Eisenoxydul
16,21 „ „ 1 „ „ „ Eisenoxyduloxyd
17,67 „ „ 1 „ „ „ Eisenoxyd.

Das Eisenoxydul erfordert bedeutend höheren Brennstoffaufwand als die höheren Oxydationsstufen, die einander ziemlich gleichstehen; daraus erklärt es sich von selbst, wesshalb man bestrebt ist, die niedere durch Rösten in letztere überzuführen. In Wirklichkeit ist das Oxyd noch leichter reducirbar als das Oxydoxydul, doch trägt hieran die grössere Dichte des letzteren, welche die Einwirkung des gasförmigen Reduktionsmittels erschwert, die Schuld.

Wenn auch, wie nachgewiesen, die reducirende Wirkung des Kohlenstoffes bei 400° bereits beginnt, so ist sie doch erst bei Glühhitze so stark, dass sie deutlich beobachtet werden kann; eine wirklich energische Reduktion ist aber so lange ausgeschlossen, als die Berührung zwischen Erz und Reduktionsmittel unvollkommen, so lange ersteres nicht geschmolzen ist.

Die reducirende Wirkung des Kohlenoxydes beginnt, obschon kaum merklich, bei 200°; bei 400° ist sie bereits zwanzigmal, bei 800 bis 900° sechzigmal so stark als bei der niederen Temperatur. Dabei entsteht ein Gemisch von Kohlensäure und unver-

brauchtem Kohlenoxyd, dessen reducirende Wirkung bei einem gewissen Gehalt an ersterer von ihr neutralisirt wird. Ein solches neutrales Gasgemisch kann bei dunkler Rothglut 60 Raumtheile Kohlensäure enthalten; schon bei Weissglut darf diese nicht mehr als 10 Raumtheile ausmachen, wenn die reducirende Wirkung nicht in das Gegentheil umschlagen soll; denn die Oxydationswirkung der Kohlensäure wächst mit der Annäherung an die Dissociationstemperatur ganz beträchtlich. Es ist also nothwendig, das unwirksame Gas durch wirksames, kohlensäurearmes zu ersetzen oder die Kohlensäure durch Kohlenstoff zu reduciren. Tritt letzteres ein, so wird der Kohlenstoffverbrauch, trotz anfänglicher indirekter Reduktion, am Ende ebensogross wie bei der direkten.

Da Kohlenstoff um so mehr geneigt ist, Kohlensäure zu reduciren, je weniger dicht er ist, so ist es leicht erklärlich, warum Gichtgase, welche der Reduktion von Eisenoxyd durch Holzkohle ihre Entstehung verdanken, kohlenoxydreicher sind als solche, die bei Verwendung dichterer Brennstoffe, wie Koks und Anthracit, entstanden sind.

Wenn auch bei niedriger Temperatur der Kohlensäuregehalt reducirender Gasgemische ziemlich hoch sein darf, so kann er doch nicht bis auf 100 Raumtheile steigen, und es ist unmöglich, kohlenoxydfreies Gichtgas aus einem Hochofen zu erhalten; dieses entführt ihm vielmehr stets eine recht bedeutende Menge Kohlenstoff unausgenutzt. Dieser Verlust kann nur durch anderweitige Verwendung des Gases als Brennstoff in etwas ausgeglichen werden.

Dass auch der Stickstoff durch Verdünnung des wirksamen Gases die Reduktion hindern kann, ist, obwohl dafür kaum ein Beweis nöthig wäre, ebenfalls durch Versuche festgestellt.

Das Eisenoxyd wird nicht unmittelbar zu Eisen, sondern zunächst zu Eisenoxyduloxyd reducirt. Obwohl von manchen Seiten die Ansicht verfochten wird, dass der letzte Zustand vor der Umwandlung in Metall Oxydul oder ein Oxyduloxyd von der Zusammensetzung Fe_6O_7 oder $Fe_{11}O_{12}$ sei, so liegt doch kein zwingender Grund vor, die analysirten, annähernd diesen Formeln entsprechenden zusammengesetzten Uebergangsstufen in der Reduktion für etwas Anderes als Gemenge von Fe_3O_4 mit metallischem Eisen anzusehen.

Dass neben dem Kohlenoxyd auch die in den Brennstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe und der vor den Formen aus der Feuchtigkeit des Windes entwickelte Wasserstoff reducirend auf die Erze einwirken, bedarf keines Beweises.

Neben Oxyden des Eisens enthalten die in den Hochofen eingeführten Rohmaterialien jederzeit nicht nur Kieselsäure, sondern auch Oxyde des Mangans. Dieselben unterliegen gleichfalls der reducirenden Einwirkung des Kohlenstoffes, aber nicht der des Kohlenoxydes. Mangan allein kann nur durch Kohlenstoff in sehr hoher Temperatur reducirt werden; dagegen gelingt es leicht, wenigstens einen Theil desselben in Metallform zu gewinnen, wenn gleichzeitig Eisen reducirt und eine Legirung beider gebildet wird; allerdings geht dabei ein grosser Theil des Manganoxyduls in die Schlacke, und die Reduktionstemperatur muss um so höher sein, je geringer der Eisengehalt der Beschickung ist. Wie Eisen selbst noch aus Silikaten durch Kohlenstoff reducirt werden kann, so geschieht es auch mit

dem Mangan, wenn nur die Menge der Basen gross genug ist, dass das Manganoxydul nicht für die Schlackenbildung unbedingt erfordert wird. Noch schwerer reducirbar als Manganoxydul ist die Kieselsäure, die selbst in den höchsten Temperaturen nicht durch Kohlenstoff allein vom Sauerstoff befreit werden kann; ihre Reduktion ist indessen bei Gegenwart von Eisen leicht. Dieses sowohl als Mangan sind sogar im Stande, Silicium aus Silikaten zu reduciren, falls nur die Temperatur ausreichend hoch ist.

Die Reduktion von Verbindungen des Phosphors, Schwefels und Kupfers bietet keine Schwierigkeiten; sie erfolgt sehr leicht und vollständig, und die Elemente werden vom Eisen aufgenommen. Nur Schwefel kann in die Schlacke geführt werden, wenn diese ausreichend basisch ist; Phosphor wird bei niedrigem Gehalt der Erze und Brennstoffaschen gar nicht, bei sehr hohem nur zu geringem Theile verschlackt. Das Kupfer geht stets nur in's Eisen ein.

Zwischen 300 und 400^0 veranlasst oxydhaltiges Eisen eine eigenthümliche Zersetzung von Kohlenoxyd nach der Gleichung

$$2\ CO = C + CO_2;$$

Kohlenstoff lagert sich als schwarzes Pulver und zwar bei andauerndem Ueberleiten von Kohlenoxyd über das Eisen in immer wachsender Menge auf diesem ab. Derselbe Vorgang findet im Hochofen statt, wie man aus den häufig vorgefundenen Ablagerungen grösserer Kohlenstoffmengen entnehmen kann.

Dieser auf den äusserlich zu schwammförmigem Eisen reducirten Erzstücken abgelagerte, pulverförmige Kohlenstoff ist es, welcher durch einen mit der Cementation identischen Vorgang vom Eisen aufgesaugt wird und dieses in Roheisen verwandelt. Der als Kohlung bezeichnete Vorgang findet im unmittelbaren Anschluss an, ja z. Th. gleichzeitig mit der im Innern der Erzstücke noch fortschreitenden Reduktion statt, wird aber vermuthlich erst im Verbrennungsraum durch innige Berührung des geschmolzenen Metalles mit dem Brennstoff vollendet. Ueber die Beziehungen, welche zwischen der Temperatur und der Menge des aufgenommenen Kohlenstoffes bestehen, ist weiter unten gelegentlich der Darstellung des Cementationsprocesses Näheres mitgetheilt.

Von manchen Seiten wird angenommen, dass die Kohlung des Eisens durch die aus den Brennstoffen entwickelten Kohlenwasserstoffe und durch das im Gestell gebildete Cyangas bewirkt werde. Gegen diese Ansicht spricht die geringe Menge der aus Holzkohle und Koks entweichenden Kohlenwasserstoffe und des sich bildenden Cyans, welche keineswegs ausreicht, um dem Roheisen eine so beträchtliche Menge Kohlenstoff zuzuführen, als es enthält. Vielleicht spielt aber das in den letzten Jahren entdeckte Eisenkohlenoxyd oder Eisencarbonyl $= Fe(CO)_4$ bei dem Kohlungsvorgange eine Rolle.

b. Die Schlacken. Die Beschickung eines Hochofens enthält neben den Oxyden des Eisens, des Mangans und dem Kohlenstoff des Brennmaterials eine erhebliche Menge erdiger Bestandtheile, welche, obschon fast jeder für sich allein unschmelzbar ist, doch in flüssigem Zustande wieder aus dem Ofen entfernt werden müssen. Es ist deshalb die Aufgabe des Hochöfners, ihre Mengen in ein solches Verhältniss zu einander zu bringen, dass sie bei der im Ofen herrschen-

den Temperatur eine flüssige Schlacke bilden. Die Schmelz-, richtiger die Entstehungstemperatur einer solchen hängt sowohl von dem Silicirungsgrade als von der Art und Zahl der Basen ab. Die Hochofenschlacken erreichen selten die möglichen Extreme; Sub- und Trisilikate kommen wohl kaum vor; in den weitaus meisten Fällen nähern sie sich dem Singulosilikat und sind theils etwas saurer, theils basischer als dieses. Neben der Kalkerde, die vielfach durch Magnesia z. Th. vertreten wird, enthalten sie immer auch Thonerde als Base. Nächst dem Silicirungsgrad ist besonders das Verhältniss der Thonerde zu Kalk und Magnesia, unter Umständen auch das der beiden letzteren zu einander für die Schmelztemperatur massgebend. Infolge der Schwierigkeit der Reduktion des Manganoxyduls ist es nicht zu verhindern, dass stets beträchtliche Antheile desselben verschlackt werden; dagegen soll sich Eisenoxydul nur in sehr geringer Menge, etwa 1 Proc., in den Schlacken finden. Nur bei Erzeugung weniggekohlten Puddelroheisens enthalten sie bis 3 $^0/_0$, mehr nur bei unregelmässigem Ofengange. Der Gehalt an Alkalien, Baryt, Titan, Vanadin u. s. w. ist unbedeutend; nur Schlacken von Holzkohlenhochöfen sind etwas reicher an ersteren.

Zwischen der Zusammensetzung der Schlacke und der des Roheisens besteht eine gewisse Wechselwirkung, wesshalb sich die erstere nach letzterer richten muss. Da vor allem sämmtliches Eisen ausgebracht werden soll, so muss dort, wo im Ofen die Schlackenbildung beginnt, die Reduktion vollendet sein; ist dies nicht der Fall, so gehen die noch vorhandenen Eisenverbindungen als Oxydul in die Schlacke ein. Dieses braucht in der aus dem Ofen fliessenden Schlacke nicht mehr enthalten zu sein; es wird vielmehr durch Kohlenstoff aus dem Silikat reducirt, wenn nur die Temperatur in und unterhalb der Schmelzzone hoch genug ist. Sinkt dort aus irgend welcher Ursache die Temperatur unter die erforderliche Höhe, so verbleibt das Eisenoxydul in der Schlacke, sie ist schwarz und der Ofen geht roh.

In der Beschickung befindliche Eisensilikate gehen, da sie durch Kohlenoxyd nicht reducirbar sind, stets in die Schlacke, können also nur durch direkte Reduktion, mit hohem Brennstoffaufwand zu Gute gemacht werden. Aehnlich verhalten sich die anderen schwer reducible Erze.

Mangansilikat hat eine niedrigere Entstehungstemperatur als Erdensilikate; es bildet sich demzufolge auch in höher gelegenen Zonen des Ofens als letztere und das Manganoxydul wird sämmtlich von der Schlacke aufgenommen. In den tiefer gelegenen Zonen mit höherer Temperatur findet dann in Gemeinschaft mit Eisen direkte Reduktion statt, und zwar umso vollständiger, je mehr Erdbasen zur Sättigung der Kieselsäure vorhanden sind. Saure Schlacken entführen daher einen grösseren Procentsatz des in der Beschickung enthaltenen Mangans als basische und geben weniger manganreiches Eisen als letztere.

Im Gegensatze hierzu geht Silicium umso leichter ins Eisen ein, je reicher die Beschickung an Kieselsäure, je sauerer die Schlacke ist. Man erzeugt deshalb Graueisen fast stets bei sauerer Schlacke als Weisseisen. Von ebenso bedeutendem Einfluss ist eine hohe Entstehungstemperatur der Schlacke; diese kann sowohl durch viel Kieselsäure als

durch viel Kalk und Thonerde erzielt werden. Mit Rücksicht auf die günstige Wirkung ersterer wird man stets dann saure Schlacken bilden (und so geschieht es beim Schmelzen mit Holzkohlen), wenn nicht andere Gründe diesen Weg ausschliessen. Koks ist bekanntlich im Vergleich zu Holzkohle reich an Schwefel, und nur eine kalkreiche Schlacke kann dessen Eintritt in das Roheisen verhindern. Ist die Freiheit von Schwefel Bedingung für die Verwendbarkeit eines Roheisens, so muss man, trotz der ungünstigen Wirkung basischer Schlacken auf die Siliciumreduktion, sich derselben doch bedienen und ihrem Einflusse durch vermehrten Brennstoffaufwand neben sehr hoher Windtemperatur entgegentreten. Diese Nothwendigkeit liegt bei der Darstellung von Giessereiroheisen mit Koks vor.

Der Schwefel geht als Schwefelcalcium in die Schlacke und veranlasst deren rasches Zerfallen, wenn nicht ein hoher Magnesiagehalt es verhindert. Gyps wird gleichfalls zu Schwefelcalcium, Schwerspat zu Schwefelbaryum reducirt.

Die Menge der entstehenden Schlacke hängt von dem Kieselsäuregehalt der Beschickung und dem Schwefelgehalt des Koks ab. Die geringste Menge dürfte das 0,6 fache, die grösste das 2 fache Ausbringen an Roheisen sein; im Durchschnitt fällt auf 1 Theil Roheisen $1^1/_4$ Theil Schlacke. Bei einem Volumengewicht von 2,5 kg pro cbdm nimmt sie, dasjenige des Eisens zu 7 kg angesetzt, etwa den 3,5 fachen Raum des letzteren ein. (Vrgl. Einleitung, Schlacken.)

c. Der Verlauf des Hochofenprocesses. Das Eintragen der Beschickung in den Hochofen erfolgt bekanntlich in einzelnen zwischen Brennstoff und Erz wechselnden Schichten durch die Gicht in dem Maasse, wie durch Verbrennen bezw. Wegschmelzen derselben Raum dafür wird. Der Umstand, dass das aufsteigende Gas sich immer den Weg sucht, welcher den geringsten Widerstand bietet (und dieser liegt an der Schachtwand), sich aber nicht, wie es sein sollte, in gleich starkem Strome durch den ganzen Querschnitt bewegt, giebt Veranlassung, den ersten Weg möglichst zu versperren, den in der Mitte aber offen zu legen. Man erreicht dies durch Vertheilung der dicht liegenden, feinen Theile der Beschickung nach der Wand, der groben Stücke nach der Mitte hin. Bei offener Gicht lässt sich das nach Belieben ausführen, nicht aber bei Anwendung der oben beschriebenen Gichtverschlüsse, welche die Beschickung dem Bereiche der Aufgeber ganz und gar entziehen.

Wenig günstig wirkt in dieser Beziehung der Langen'sche Gasfang, dessen Fülltrichter nach der Mitte zu schüttet. Die Massen häufen sich dort zu einem Hügel auf, an dessen Böschung die groben Stücke hinab nach der Wand rollen, während das Feine liegen bleibt. Eine bessere Anordnung der Beschickung giebt Parry's Trichter, dessen Kegel sie nach der Wand hinführt; die Oberfläche der Massen nimmt die Form einer Schüssel an, auf deren geneigtem Rande die groben Theile nach der Mitte rollen. Hierbei kann allerdings zuweilen des Guten zuviel geschehen, weshalb es vortheilhaft ist, den Ofen nicht ganz voll zu halten; dann fällt die Beschickung nicht ganz an die Wand, sondern bildet einen Wall mit Böschungen nach innen und aussen. Umgekehrt wirkt Langen's Glocke nicht ganz so ungünstig, wenn der Ofen immer so frühzeitig beschickt wird, dass

die Massen sehr bald die Oberfläche des Inhaltes erreichen. Am zweckentsprechendsten wirkt Buderus' Gasfang, welcher bei hochgezogenem Kegel nach der Mitte zu, bei gesenktem Kegel nach der Wand hin schüttet und so eine beliebige Anordnung ermöglicht.

Ursprünglich horizontale Schichten, wie sie bei offener Gicht erzielt werden, nehmen beim Niedersinken im Ofen sehr bald andere Gestalt an; in Folge der Reibung der Schmelzmassen an den Wänden bleiben sie dort zurück und eilen in der Mitte vor; die Schichten werden erst schüssel-, dann trichterförmig. Die feinen Erztheile rollen zwischen den groben Koks hindurch; die specifisch schweren drücken die leichten zur Seite, gelangen eher und weniger reducirt in heisse Zonen, wo sie verschlacken können. Den Beweis für das Vorrollen der Erze liefert der frühere Eintritt von Aenderungen im Schmelzgang, der durch Wechsel im Erz hervorgerufen wird, als der Eintritt solcher, welche einen Wechsel des Brennstoffes zur Ursache haben.

Die erste Veränderung, welche die Erze auf ihrem Weg durch den Hochofen erleiden, besteht in der Austreibung der Nässe und des Hydratwassers, sowie in der Erwärmung auf die zum Beginn der Reduktion erforderliche Temperatur. Sie vollzieht sich dicht unter der Gicht in der sogen. Vorwärmzone, deren Höhe umso grösser ist, je weniger heiss die aufsteigenden Gase sind, je rascher die Temperatur im Schacht von unten nach oben hin abnimmt. Brauneisensteine geben ihr Hydratwasser schon zwischen 100 und 200^0 zum grössten Theile ab; die Austreibung der Kohlensäure aus Spateisenstein erfolgt dagegen erst in grösserer Tiefe bei Glühhitze.

An die Vorwärmzone schliesst sich die Reduktionszone an; sie beginnt dort, wo die Temperatur der Erze 300 bis 400^0 erreicht hat, also das Kohlenoxyd anfangen kann zu wirken, und erstreckt sich bis dahin, wo die Massen in's Sintern gelangen. Kohlenoxyd wirkt aber nur auf Oxyde, nicht auf das Eisencarbonat, welches erst nach dem Austreiben der Kohlensäure, also in weit höherer Temperatur reducirt werden kann. Es ist somit augenscheinlich, dass Spateisenerz durch Rösten viel leichter reducirbar wird. Das Brennen des Zuschlagskalksteins bringt dagegen keinen Nutzen; mit dem Wärmeverbrauch für die Zerlegung desselben im Ofen ist vielmehr insofern ein Vortheil verbunden, als er der Ausbreitung zu hoher Temperatur in höher gelegene Theile des Schachtes, dem Oberfeuer, entgegenwirkt. Der Kalk würde auch durch den Wasserdampf gelöscht werden sowie Kohlensäure wieder aufnehmen.

Theils nach, theils gleichzeitig mit der Reduktion erfolgt die Kohlung des Eisens; beide Vorgänge, die indirekte Reduktion und die Kohlung, sind im unteren Theile der Rast wahrscheinlich vollendet. Die Massen gelangen im Gestell in die Schmelzzone, in der nicht nur die z. Th. schon weiter oben begonnene Schlackenbildung vollendet, sondern auch das gekohlte Eisen und die Schlacke geschmolzen wird. Beide tropfen durch die unmittelbar vor und über den Formen gelegene Verbrennungszone in den Herd, um sich dort nach dem specifischen Gewicht von einander zu sondern. Verschlacktes Eisenoxydul, Manganoxydul und Kieselsäure wird in dem heissesten Theil des Gestelles in Folge der innigen Berührung mit dem Brennstoff direkt reducirt und zwar in umso grösserer Menge, je höher die Temperatur ist.

Die Zeit, welche die Beschickung gebraucht, um von der Gicht bis vor die Formen zu gelangen, richtet sich in erster Linie nach der Reduktionsfähigkeit der Erze, in zweiter nach der Grösse der Oefen und der Beschleunigung des Betriebes. Als kürzeste Zeit sind bisher 6 Stunden, als längste 60 Stunden gefunden worden. Im Durchschnitt kann man 18 bis 36 Stunden annehmen.

Die Erzielung hoher Temperatur im Gestell ist für den regelmässigen Gang des Hochofens, für die Zusammensetzung des Roheisens und für die Sparsamkeit im Verbrauch von Brennstoff von solcher Wichtigkeit, dass ihr eine besonders eingehende Betrachtung gewidmet werden muss. Das wichtigste Hilfsmittel dafür ist die Vorwärmung des Windes. Die Brennstoffe (ebenso Erz und Zuschlag) haben sich auf ihrem Weg zum Gestell an dem heissen, aufsteigenden Gasstrom bis auf die Schmelztemperatur von Metall und Schlacke erwärmt, verwandeln sich in der Verbrennungszone vor den Formen in Kohlensäure, und diese wird über denselben um so sicherer zu kohlensäurefreiem Kohlenoxyd reducirt, je höher die Verbrennungstemperatur ist, je höher diese über dem Punkte liegt, bei welchem die Dissoziation der Kohlensäure beginnt, je höher also Brennstoff und Wind vorgewärmt sind. Obwohl die Zufuhr einer gewissen Wärmemenge durch den heissen Wind unmittelbar die Ersparniss einer entsprechenden Brennstoffmenge zur Folge hat, so liegt doch der Hauptvortheil der Winderhitzung in der Erhöhung der Temperatur im Gestell; auf diese lassen sich alle sonstigen günstigen Wirkungen, einschliesslich der oben betrachteten, die Zusammensetzung des Roheisens betreffenden, zurückführen.

Wie erst durch die Anwendung der Siemens'schen Wärmespeicher die Erzielung einer gleichmässigen, den Schmelzpunkt des Schmiedeeisens übersteigenden Temperatur in verhältnissmässig grossen Räumen möglich wurde, so hat die Erhitzung ausser der Erhöhung auch eine Ausgleichung der Temperatur an allen Punkten des Gestelles herbeigeführt; die kälteren Stellen um die Mittelachse und zwischen den Formen verschwanden; auch in weiten Gestellen reichte die Temperatur an allen Punkten zur Erzeugung grauen Eisens aus, was früher bekanntlich nicht der Fall war; man konnte mit kaltem Wind in weiten Gestellen nur das bei niedrigerer Temperatur fallende Weisseisen erzeugen.

Ferner steht in Folge der Wärmezufuhr von aussen her bei gleichem Brennstoffverbrauch im Gestell mehr Wärme zur Verfügung, als zum Schmelzen erforderlich ist; dieser Ueberschuss kann zur Deckung des bei direkter Reduktion entstehenden Wärmedeficits dienen, ohne dass dafür Brennstoff verbraucht oder der Wärmevorrath des Hochofens, den man mit seiner erhitzten Füllung als grossen Wärmespeicher ansehen kann, vermindert wird. Man kann also beim Blasen mit heissem Wind schwerer reducirbare Erze verhütten, oder es können weniger vorbereitete, in geringerem Grad indirekt reducirte Erze in das Gestell gelangen, ohne Rohgang zu erzeugen, der bei kaltem Wind unfehlbar einträte.

Eine andere Wirkung der Wärmezufuhr durch den Wind ist eine raschere Abkühlung der in Folge verminderten Brennstoffaufwandes in geringerer Menge entstehenden Gase; sie gelangen mit

niedrigerer Temperatur in die Rast; diese, der Kohlensack, selbst die Gicht wird kälter, und die Reduktionszone erstreckt sich weiter abwärts, als beim Blasen mit kaltem Wind. Da die rasche Abnahme der Temperatur nach oben hin die Reduktion der Kohlensäure durch glühenden Kohlenstoff, eine ganz nutzlose Brennstoffverzehrung, bald aufhören lässt, so entströmt nicht nur kohlensäurereicheres Gas der Gicht, sondern auch die übrigen üblen Folgen des Oberfeuers verschwinden mit diesem.

Die Beschleunigung des ganzen Betriebes in Folge energischerer Einwirkung der Reduktionsmittel auf die Erze ist ein Vortheil, der gleichfalls hoch angeschlagen werden muss.

Der Einfluss, welchen hohe Temperatur im Gestell auf die Zusammensetzung des Eisens hat, und welcher Nutzen daraus entspringt, braucht nicht nochmals erörtert zu werden. Unter Umständen kann dieser Einfluss auch unerwünscht sein, z. B. bei Erzeugung siliciumarmen Eisens; es ist dann Sache des Betriebsleiters, durch veränderte Zusammensetzung der Schlacke Abhilfe zu schaffen. Neigt der Brennstoff in Folge geringerer Dichte von selbst zur Kohlenoxydbildung, wie z. B. Holzkohle, so wird der Nutzen einer hohen Windtemperatur geringer sein, als beim Schmelzen mit sehr dichtem Koks. Die Erniedrigung der Gichttemperatur veranlasst eine Ausdehnung der Vorwärmezone; ist der Hochofen niedrig, so kann dadurch die Reduktionszone zu sehr eingeschränkt werden und in Folge zu stark vermehrter direkter Reduktion ein Theil der Vorzüge, welche der hohen Windtemperatur eigen sind, wieder verloren gehen.

Der Einfluss der Windspannung ist dem der Winderhitzung ähnlich. Je stärker gepresst der Wind in das Gestell eintritt, desto weiter nach der Mitte hin erstreckt sich seine Wirkung, desto mehr Kohlenstoffmoleküle werden oxydirt; die vollständige Aufzehrung des Sauerstoffes erfolgt in einem kleineren Raum; sie verläuft im ganzen Gestellquerschnitt gleichmässiger, und die Höhe der Verbrennungszone wird, wie durch heissen Wind, vermindert. Je weiter ein Ofengestell ist, desto höher muss natürlich die Pressung sein, wenn nicht durch Vorschieben der Formen die Eindringungstiefe des Windes verkürzt wird. Je dichter ferner der Brennstoff ist, desto grössere Energie müssen die Sauerstofftheilchen besitzen, wenn sie in ihn eindringen und Kohlenoxyd, nicht vorwiegend Kohlensäure bilden sollen. Der Wind strömt im Hochofen nicht in einen leeren, sondern in einen mit gespannten Gasen und festen Massen erfüllten Raum, deren Gegendruck durch höhere Pressung ausgeglichen werden muss, wenn sich die eingeblasene Windmenge nicht vermindern soll. Der Gegendruck nimmt mit der Höhe der Oefen und dichteren Lage der Beschickung zu. Weite Gestelle, hohe Oefen, dicht liegende, feine Erze und dichte Brennstoffe verlangen somit hochgespannten Wind. Freilich kann zu hohe Windpressung auch Uebelstände herbeiführen; diese haben ihre unmittelbare Ursache in der zu grossen Geschwindigkeit des Gasstromes, welcher die Wärme in hoch gelegene Zonen des Ofens trägt und sie z. Th. unausgenutzt entführt.

Eine Vermehrung der Windmenge äussert sich durch Verbrennung grösserer Brennstoffmengen in der Zeiteinheit, durch Beschleunigung des Betriebes.

Was nun die Bestimmung der einem Ofen zugeführten Windmenge anlangt, welche zu kennen unter Umständen von Wichtigkeit ist, so kann dieselbe auf verschiedenen Wegen ausgeführt werden; leider gelangt man auf den meisten zu wenig zuverlässigen Ergebnissen. Die richtigsten erhält man, wenn man den Stickstoff der eingeblasenen Luft, dessen Menge im Hochofen nur wenig verändert wird, der Rechnung zu Grunde legt. Es ist dazu allerdings die Kenntniss der Zusammensetzung und die Menge der in der Zeiteinheit verschmolzenen Beschickung, des Kohlenstoffgehaltes und der Menge des erblasenen Eisens und der Zusammensetzung des Gichtgases erforderlich. Der gesammte im Gichtgas und im Roheisen aus dem Ofen entweichende Kohlenstoff ist demselben in der Beschickung zugeführt worden; der Stickstoff stammt, bis auf sehr geringe Mengen, aus dem Koks, denen wieder die durch Bildung von Ammoniak und Cyan verbrauchten kleinen Mengen gegenüberstehen, aus dem Wind. Bestimmt man nun die Menge des vergasten Kohlenstoffes, so lässt sich auf Grund des aus der Gasanalyse bekannten Verhältnisses zwischen Kohlenstoff und Stickstoff die Menge des letzteren und damit auch die eingeblasene Luftmenge berechnen.

Beispiel: Ein Hochofen erzeugt täglich 100 t Roheisen mit 4 Proc. Kohlenstoff bei einem Aufwand von 0,95 t Koks auf eine Tonne Roheisen. Der Koks enthält 77 Proc. Kohlenstoff; die Erze sind kohlensäurefrei; der Kalkstein (56 t) enthält 43 Proc. Kohlensäure = 11,73 Proc. Kohlenstoff. Der Ofen erhielt somit

im Koks . . .	100 · 0,95 · 0,77 =	73,150 t Kohlenstoff
im Kalkstein . . .	56 · 0,1173 =	6,570 t „
Zusammen		79,720 t Kohlenstoff.
Das Roheisen enthält	100 · 0,04 =	4,000 t „
Es wird also vergast		75,720 t Kohlenstoff,
d. i. in der Minute		52,583 kg.

Das Gichtgas besteht aus:

Stickstoff	55,76 Raumtheilen	= 54,79	Gew.-Theilen
Kohlensäure	9,99 „	= 15,42	„
Kohlenoxyd	24,88 „	= 24,45	„
Kohlenwasserstoff, CH_4	0,40 „	= 0,22	„
Wasserstoff	0,97 „	= 0,07	„
Wasserdampf	8,00 „	= 5,05	„
	100,00 Raumtheile	= 100,00	Gew.-Theile.

Dieses Gas enthält in der Kohlensäure 4,21 Proc., im Kohlenoxyd 10,48 Proc., im Kohlenwasserstoff 0,17 Proc., im Ganzen 14,86 Gewichtstheile Kohlenstoff. Dieser verhält sich also im Gichtgas zum Stickstoff wie 14,86 : 54,79. Mit den 52,883 kg vergasten Kohlenstoff verlassen in der Minute 193,878 kg Stickstoff den Ofen, und dieser Stickstoff ist in 252,95 kg = 195,131 cbm atmosphärischer Luft, der gesuchten Windmenge, enthalten.

Der in den Hochofen eingeblasene Wind verwandelt sich vor und über den Formen in ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff, zu dem noch das durch direkte Reduktion gebildete Kohlenoxyd hinzukommt. Das Kohlenoxyd wird zwar in der Rast durch die oben angeführte Zerlegung zum Theil in Kohlensäure umgewandelt; diese

kann aber nur sehr kurze Zeit bestehen, da sie der in grosser Menge vorhandene Kohlenstoff sofort wieder reducirt. In den darüber liegenden Zonen, bis zu welchen die indirekte Reduktion herabreicht, findet dann ein fortwährender Wechsel zwischen Oxydation des Kohlenoxyds durch Erz und Reduktion der Kohlensäure durch Brennstoff statt, bis dahin, wo die Temperatur für den zweiten Vorgang nicht mehr hoch genug ist. Je tiefer diese Stelle liegt, desto höheren Gehalt an Kohlensäure müssen die Gichtgase haben, da der erste Vorgang sich bis zu 300 ° herab fortsetzt.

Durch die Reduktion der Kohlensäure steigt der Brennstoffverbrauch auf die der direkten Reduktion entsprechende Höhe; je früher sie also aufhört, je höher in Folge dessen der Kohlensäuregehalt des Gichtgases ist, desto geringer ist der Brennstoffverbrauch. Hieraus folgt, dass man das Verhältniss der Kohlensäure zum Kohlenoxyd im Gichtgas geradezu als Massstab für die grössere oder geringere Vollkommenheit, mit welcher ein Ofen arbeitet, für den Grad, bis zu welchem die indirekte Reduktion zur Geltung gelangt, betrachten kann. Allerdings verdankt nicht die gesammte Kohlensäure in den Gasen der indirekten Reduktion ihre Entstehung; ein erheblicher Theil wurde mit der Beschickung in den Carbonaten, vorwiegend im Zuschlagskalkstein, in den Ofen gebracht. Da sie aber aus diesen erst in Glühhitze entweicht, so kann sie auch noch vom Brennstoff reducirt werden und der angenommene Massstab bleibt trotz dem richtig. Aber selbst wenn das nicht der Fall wäre, so lässt sich doch ihre Menge berechnen und von dem Kohlensäuregehalt des Gases abziehen.

Unter der Annahme, dass die Reduktion der Erze ausschliesslich durch Kohlenoxyd erfolge, stellt sich das Verhältniss $CO_2 : CO$ auf 1,217. Das ist aber, wie aus den bisher angestellten Betrachtungen folgt, praktisch nicht zu erreichen; man muss sich vielmehr mit einem weit geringeren, immerhin noch einen guten Ofengang anzeigenden Verhältniss zufrieden geben.

Die Verhältnisse der verschiedenen Eisen erzeugenden Bezirke sind hinsichtlich der Zusammensetzung und Reduktionsfähigkeit der Erze und der Güte des Brennmaterials so mannigfaltig, dass aus den Verhältnisszahlen des einen nicht auf den Betrieb in einem andern geschlossen werden kann. Während die besten der Cleveländer Hochöfen mit ihren leicht reducirbaren Erzen und vorzüglichen Koks das Verhältniss 0,673 erreichen, fällt dasselbe bei anderen, ebenfalls vorzüglich geleiteten, aber arme, schlackenreiche Beschickungen verarbeitenden Werken auf 0,5, ja noch tiefer.

Das über den Gang eines Hochofens so wichtige Aufschlüsse gebende Verhältniss $CO_2 : CO$ ist geeignet, einen schlagenden Beweis dafür zu erbringen, wie ungünstig manche Gasfänge durch unzweckmässige Anordnung der Schmelzmaterialien wirken. So wurde z. B. bei einem mit älterem Gasfange versehenen Ofen, in dem die Koks nach der Schachtwand rollten, in den an dieser abgesogenen Gasen das Verhältniss zu 0,518, in den aus der Mitte entnommenen zu 0,694 festgestellt. Auch die Temperaturen der Gase waren sehr verschieden. Die am Umfang aufgefangenen waren durchschnittlich um 200 ° wärmer als die aus der Mitte der Beschickung. Dieser Unter-

schied besteht natürlich nicht nur an der Gicht, sondern im ganzen Schacht.

Die Zusammensetzung des Gases ändert sich auf dem Weg nach der Gicht durch Hinzutritt von Sauerstoff und Kohlensäure, beim Verhütten roher Brennstoffe auch von Kohlenwasserstoff. Ueber den Formen ist das Gas ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff nebst wenig Wasserstoff, der aus dem mit dem Wind zugeführten Wasserdampf herrührt. Zunächst nimmt der Sauerstoff- und der Kohlenstoffgehalt zu, der Stickstoffgehalt aber ab; sobald das Gas die Strecke zurückgelegt hat, in der glühender Kohlenstoff auf die Kohlensäure einwirkt, und wo die Carbonate zerlegt werden, findet nur noch ein Zuwachs an Sauerstoff und weitere Abnahme des relativen Stickstoffgehaltes statt; dicht unter der Gicht treten dann noch Wasserdämpfe hinzu. Das Verhältniss $CO_2 : CO$ wächst von den Formen, wo es fast 0 ist, bis zur Gicht.

Die Temperatur der Gase muss, da diese auf dem Wege zur Gicht ihre Wärme an die ihnen entgegenrückenden festen Stoffe abgeben, immer niedriger werden; während sie vor den Formen 1600^0 oder mehr erreicht, sinkt sie schon im Obergestell und in der Rast, wo durch direkte Reduktion ein bedeutender Wärmeverbrauch statt hat, ganz erheblich; eine fernere Erniedrigung bewirkt die Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkstein und endlich in den obersten Schachttheilen die Zerlegung der Hydrate und die Verdampfung der Feuchtigkeit. Die Gase verlassen die Gicht gewöhnlich mit 200 bis 300^0. Wesentlich höhere Temperaturen zeigen Oberfeuer an, falls nicht, wie in einzelnen Fällen, die hohe Temperatur die Folge des Aufgebens heisser, unmittelbar vorher dem Röstofen entnommener Erze ist.

Die Bestimmung der Gasmenge, welche einer Gicht entströmt, kann auf demselben Wege vorgenommen werden, der oben zur Berechnung der Windmenge angegeben wurde. Man geht wie dort von der Zusammensetzung aller in den Ofen eingeführten starren und gasförmigen Stoffe aus und berechnet die in der Minute aus der Gicht entweichende Kohlenstoffmenge. Da uns bekannt ist, wie sich dieselbe auf die einzelnen kohlenstoffhaltigen Gase vertheilt, so lässt sich aus dem Volumen eines derselben auf das ganze Gasvolumen schliessen.

Beispiel: Aus der Analyse des Gichtgases lässt sich berechnen, dass im vorliegenden Falle von 1 kg gasförmigem Kohlenstoff 0,705 kg im Kohlenoxyd enthalten ist; von den 52,583 kg in der Minute entweichenden Kohlenstoff kommen also 37,071 kg auf diesen Bestandtheil. 37,071 kg Kohlenstoff entsprechen aber 86,499 kg, und da 1 cbm 1,2555 kg wiegt, 68,895 cbm Kohlenoxyd. Bei einem Gehalt von 24,88 Raumtheilen Kohlenoxyd ist somit das ganze Volumen des in der Minute der Gicht entströmenden Gases 277 cbm.

Es erübrigt endlich noch eine Uebersicht darüber zu geben, welche Wärmemengen einem Hochofen zugeführt werden und welche Verwendung dieselben finden.

Die Wärmeeinnahme besteht in der durch Bildung des Kohlenoxydes aus dem Brennstoff entwickelten und in der mit dem erhitzten Wind zugeführten Wärmemenge.

Die Wärmeausgabe zerfällt in eine weit grössere Anzahl Posten und zwar wird Wärme entführt bezw. verbraucht:

1. durch das Gichtgas, umsomehr, je höher seine Temperatur ist;

2. zur Verdampfung der Feuchtigkeit in Erz und Brennstoff;

3. zur Zerlegung der Hydrate;

4. zur Entgasung roher Brennstoffe, 2154 WE. für je 1 kg entwickeltes Gas;

5. zur Zerlegung der Carbonate, besonders des Kalksteins. 1 kg desselben erfordert 425 WE., 1 kg Kohlensäure zur Austreibung 943 WE;

6. zur Reduktion von Kohlensäure durch den Brennstoff;

7. zur Reduktion der Oxyde des Eisens, des Mangans, des Siliciums, des Phosphors, des Schwefels u. a. im Roheisen vorkommender Elemente;

8. zur Erhitzung und zum Schmelzen von Roheisen und Schlacke;

1 kg graues Roheisen entführt dem Ofen	280—285 WE.	Schmelzwärme
1 kg weisses „ „ „ „	260—265 „	= 46 WE.
1 kg Schlacke v. d. Graueisendarstellung	500 „	Schmelzwärme
1 kg „ „ Weisseisendarstellung	450 „	= 50 WE.

9. durch das Kühlwasser.

10. Die Differenz der Summe vorstehender neun Posten und der Wärmeeinnahme ist auf die Zerlegung der geringen mit dem Wind eingeblasenen Wasserdampfmengen, die Zerlegung etwa vorhandener Eisensilikate und auf die Ausstrahlung durch die Ofenwände zu rechnen.

Der Hochofenbetrieb.

a. Berechnung des Möllers. Nur in den seltensten Fällen verschmilzt ein Hochofen ein einziges Erz und ohne Zuschlag; meist muss man mehrere Sorten von ungleicher Beschaffenheit, häufig eine grosse Anzahl Erze gleichzeitig verwenden. Es gilt dann, dieselben in einem solchen Mengenverhältniss zu mischen, dass nicht nur das Ausbringen an Metall genügend hoch ist, sondern dass auch die erdigen Bestandtheile ohne bezw. mit der geringsten Menge Zuschlag eine dem darzustellenden Roheisen entsprechende Schlacke ergeben. Dieses Erzgemisch wird Gattirung genannt. Auf Grund der aus den Erzanalysen bekannten Metallgehalte lässt sich die Zusammensetzung der Gattirung nach der Mischungsrechnung bestimmen.

Ist die Menge, in welcher jedes Erz zur Verwendung kommen kann, bekannt, z. B. von der ersten Sorte m Theile mit a Proc. Eisengehalt, von der zweiten n Theile mit b Proc. Eisen und von der dritten o Theile mit c Proc. Eisen, so enthält die Gattirung

$$\frac{ma + nb + oc}{m + n + o} = \text{E Proc. Eisen.}$$

Soll der Eisengehalt des Erzgemisches eine bestimmte Höhe erreichen, z. B. E = 45 Proc., und es stehen drei Erze mit 52 = a, 42 = b und 44 = c Proc. Eisen zur Verfügung, so lassen sich zur Bestimmung der einzelnen Mengen x, y und z folgende beide Gleichungen aufstellen:

$$100 = x + y + z$$
$$100\,E = ax + by + cz.$$

Zur Bestimmung von drei Unbekannten sind aber drei Gleichungen erforderlich; eine derselben muss somit in gewisser, den Umständen

angemessener Grösse angenommen werden, z. B. $x = 35$. Aus den vorstehenden Gleichungen ergiebt sich dann $y = 27\,{}^1/_2$ und $z = 37\,{}^1/_2$ Proc.

Sehr häufig machen sich aber Abweichungen von dem günstigsten, durch Rechnung gefundenen Verhältnisse erforderlich, z. B. wenn einzelne Erze nicht in der berechneten Menge zur Verfügung stehen, oder wenn in Folge der Preisunterschiede bei anderer Mischung das Eisen billiger erzeugt werden kann. Ferner ist zu berücksichtigen, dass manche Erze trotz hohen Preises deshalb in die Gattirung genommen werden müssen, weil sie einzelne sonst fehlende Stoffe in gewisser Menge in das Roheisen einführen, während andere wegen des vortheilhaften Verhältnisses der schlackenbildenden Bestandteile zweckmässig erscheinen.

Die Berechnung des Ausbringens an Roheisen erfolgt nicht überall ganz gleich, weil je nach der Zusammensetzung der Schlacke mehr oder weniger Mangan in dieser verbleibt. Falls der Phosphorgehalt der Erze niedrig ist, bleibt er ausser Ansatz; bei Thomaseisen muss er aber berücksichtigt werden. Man rechnet gewöhnlich nach folgenden Formeln:

$$\text{Ausbringen} = \text{Fe} + \frac{\text{Mn}}{2} + \frac{\text{Fe} + {}^1/_2\,\text{Mn}}{20} \quad \text{(Königin Marienhütte).}$$

$$\text{Ausbringen} = \text{Fe} + {}^2/_3\,\text{Mn} + \frac{\text{Fe} + {}^2/_3\,\text{Mn}}{25} \quad \text{(Seraing),}$$

$$\text{Ausbringen} = \text{Fe} + \frac{\text{Mn}}{3} + {}^{19}/_{20}\,\text{P} + \frac{\text{Schlackenmaterial}}{100} \quad \text{(Jlsede).}$$

$$\text{Ausbringen} = \text{Fe} + \frac{\text{Mn}}{3} + \text{P} + \frac{\text{Fe} + \text{Mn}/_3 + \text{P}}{30} \quad \text{(für Thomasroheisen).}$$

Zur Erläuterung der Möllerberechnung diene folgendes Beispiel:

Es stehen zum Erblasen von Thomasroheisen mit 0,3 Proc. Si, 2,5 Proc. Mn, 2,8 Proc. P, 3,0 Proc. C und 0,05 Proc. S die in der nachstehenden Tabelle ihrer Zusammensetzung nach aufgeführten Erze zu Gebote. Das Ausbringen aus der Gattirung soll 45 Proc. betragen. Das Erz No. 1 reicht nur für 30 Proc. der Gattirung aus; von dem Erz No. 2 sind, um den Mangangehalt des Roheisens auf 2,5 Proc. zu bringen, 10 Proc. erforderlich. Eine Mischung dieser beiden Erze allein in dem angegebenen Verhältnisse von 3:1 würde, selbst bei Vorhandensein der erforderlichen Mengen und ohne Berücksichtigung der Preise, einen sehr hohen Kieselsäuregehalt haben, so dass die Beigabe anderer auf jeden Fall vortheilhaft ist, obwohl das Ausbringen dadurch von 50 auf 45 Proc. sinkt.

Die auf den eigenen Gruben X und Y gewonnenen Erze No. 3 und 4 stellen sich am billigsten; wir nehmen deshalb das reichere mit 20 Proc., das arme aber kalkige Erz mit 15 Proc. in die Mischung. Rasenerz und Kohleneisenstein, No. 5 und 6, sind wegen ihres Phosphorgehaltes geeignete Materialien; die reichen und kieselsäurearmen Kiesabbrände No. 7, welche zum Ausstreuen der Förderwagen und zum Dichten des Gasfanges gebraucht werden, können gleichzeitig das durch No. 4 herabgedrückte Ausbringen wieder auf den erwünschten Satz erhöhen; wir führen deshalb No. 5 und 6 mit je 10 Proc., No. 7 mit 5 Proc. in die Gattirung ein. Den noch fehlenden Phosphor bringt man durch 5 Proc. Thomasschlacke, No. 8, ein, welche

uns für die Entladekosten zur Verfügung steht und wegen ihres hohen Kalkgehaltes einen Theil des Zuschlages ersetzt; das mechanisch beigemengte Eisen wird dabei zurückgewonnen.

Tabelle I. Analysen der Schmelzmaterialien.

No.	Bezeichnung	Fe	Mn =	Mn_2O_3 bezw. (MnO)	P	S	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Der Stoff enthält + O	− O
1	Puddel-u Schweissschlacke	52,10	4,01	(5.18)	2,45	0,11	0,65	0,05	0,37	22,06	1,38	11,82
2	Mn-reiches Brauneisenerz	22 00	17,60	25,28	0,06	—	—	—	8,25	18,10	7,17	9,65
3	Rotheisenerz von Grube X	42.10	0,34	0,49	0,16	—	19,18	1,27	0,92	17,16	6,48	9,15
4	Rotheisenerz von Grube Y	27,95	0.13	0,18	0,16	—	21,91	0.67	1,12	7,19	7,09	3.85
5	Rasenerz	44,00	1,46	2,10	0,96	—	1,56	0,22	1,93	14,22	1,72	7,58
6	Kohleneisenstein	41,70	0,74	(0,96)	0,52	0.76	4.10	0,34	7,60	11,30	4,99	6,41
7	Kiesabbrände	55,95	0,16	0,23	—	2,04	0,57	0,42	—	8,46	0,36	5,33
8	Thomasschlacke	8,69	2,72	(3,53)	5.29	1,49	53,80	4,78	2,37	11,47	18,92	6,86
9	Kalkstein	0,15	Sp	(Sp)	Sp	—	52,24	0,98	0,88	2,42	15,73	1,29
10	Koksasche	18,14	—	—	0,24	1,58	3,84	1,31	25,45	39,48	13,50	21,85

In einer zweiten Tabelle stellt man jezt die absoluten Mengen der in 1 t der Gattirung enthaltenen einzelnen Bestandtheile zusammen und weist nach, dass das zu erwartende Ausbringen den gestellten Anforderungen entspricht.

Es ist uns bekannt, dass unter den auf der betr. Hütte vorliegenden Verhältnissen 1 t Roheisen gut mit 1050 kg Koks erzeugt werden kann. Der Koks hat 8,5 Proc. Asche von der unter No. 10 angegebenen Zusammensetzung. Zum Verschmelzen von einer Tonne der berechneten Gattirung werden also 475 kg Koks verbraucht, welche 40 kg Asche und in ihr die in Tabelle II angegebenen Substanzmengen in die Schmelzmassen einführen. Auch die Bestandtheile der Thomasschlacke werden in die Tabelle aufgenommen.

Es erübrigt jetzt, um die Berechnung des Möllers, das ist das Gemenge von Erzen und Zuschlag, zu vollenden, nur noch die Bestimmung des erforderlichen Kalksteines. Diese ist jedoch nur ausführbar, wenn der Silicirungsgrad der zu bildenden Schlacke bekannt ist. Hat man ausserdem Kenntniss von dem Verhältniss des Basensauerstoffes (— O) zu dem Säuresauerstoff (— O) in den schlackenbildenden Bestandtheilen der Gattirung, so lässt sich leicht berechnen, wie viel von ersterem durch den Zuschlag einzubringen ist.

Die Erfahrung lehrt, dass ein Eisen, wie das zu erblasende, mit Singulosilikatschlacken fällt. Man bestimmt nun vorerst den Basen- und Säuresauerstoff der Schlackenbildner, sowie den Ueberschuss des einen über den anderen für jedes einzelne Material.

Dabei hat man zu berücksichtigen, dass das Mangan nur zu $^2/_3$ und immer als Oxydul in die Schlacke geht. Schwefel bildet stets Schwefelcalcium, bezw. Schwefelbarium, erfordert also ebensogut Basen wie die Kieselsäure, weshalb wir, um eine besondere Zuschlagsberechnung für denselben zu vermeiden, bei jedem Erz eine ihm entsprechende Menge Sauerstoff dem der Kieselsäure zusetzen.

Die für die Bestimmung des Zuschlags erforderlichen Zahlen finden

sich in den letzten beiden Spalten von Tabelle I. In Tabelle II wird nur der Sauerstoffüberschuss der gattirten Erze aufgenommen. Durch Addition dieser Zahlen und Vergleich der Summe ergiebt sich, wie viel Säuresauerstoff noch zu sättigen ist, durch Division der erhaltenen Differenz durch den Sauerstoffüberschuss des Kalksteines die Menge des zur Neutralisation der Säure erforderlichen Zuschlages.

Tabelle II. Zusammensetzung des Möllers.

No.	Bezeichnung	kg	Fe	$\frac{Mn}{3}$	P	CaO	MgO	$\frac{2}{3}$ MnO	Al_2O_3	SiO_2	S	Ueberschuss an + O	Ueberschuss an − O
1	Puddel-u.Schweissschlacke	300	156,30	4,01	7,35	1,95	0,15	10,36	1,11	66,18	0,33	—	31,32
2	Mn-reiches Brauneisenerz	100	22,00	5,87	0,06	—	—	15,15	8,25	18,10	—	—	2,48
3	Rotheisenerz von Grube X	200	84,20	0,23	0,32	38,36	2,54	0,58	1,38	34.32	—	—	5,34
4	Rotheisenerz von Grube Y	150	41,92	0,07	0,24	32,86	1,01	0,15	1,68	10,79	—	4,86	—
5	Rasenerz	100	44,00	0,49	0,96	1,56	0,22	1,26	1,93	14.22	—	—	5,86
6	Kohleneisenstein .	100	41,70	0,25	0,52	4,10	0,34	0,64	7,60	11,30	0,76	—	1,42
7	Kiesabbrände . . .	50	27,98	0,02	—	0,29	0,21	0,08	—	4,23	1,02	—	2,59
		1000	418,10	10,94	9,45								
8	Thomasschlacke . .	50	4,35	0,45	2,65	26.90	2,39	1,17	1,19	5,74	0.75	6,03	—
9	Koksasche	40	7,26	—	0,10	1,54	0,52	—	10,18	15,79	0,63	—	3.34
												10 89	52.35
10	Kalkstein	285	0,33	—	—	148,88	2,79	--	2,51	6,90	—	41,15	—
		1375	430,04	11.39	12,20	256,44	10,17	29,39	35,83	187.57	3,49	52,04	52,35

In unserem Beispiel beträgt der in der Gattirung, der Koksasche und der Thomasschlacke enthaltene Ueberschuss an Basensauerstoff 10,89 kg, der an Säuresauerstoff 52,35 kg, die durch Zuschlag zu sättigende Differenz also 41,46 kg. 100 kg Kalkstein enthalten 14,44 kg überschüssigen Basensauerstoff, so dass für Erzielung eines Singulosilikates der Gattirung 285 kg Kalkstein hinzugefügt werden müssen.

Die Summen der einzelnen Spalten geben nicht nur Gelegenheit, die Richtigkeit der Rechnung zu prüfen, sondern können auch zur Bestimmung des Ausbringens aus dem Möller, der auf einen Theil Roheisen entfallenden Schlackenmenge und der procentischen Zusammensetzung von Roheisen und Schlacke gebraucht werden. In dem Beispiel stellt sich das Ausbringen aus dem Möller nach der letzten der oben gegebenen Formeln auf 34,09 Proc. Das Roheisen enthält 2,43 Proc. Mn und 2,62 Proc. P, weicht also nicht mehr von der verlangten Zusammensetzung ab, als es den bei regelmässigem Betrieb vorkommenden Schwankungen entspricht.

Die Zusammensetzung der Schlacke ist:

36,00 Proc. SiO_2, 48,04 Proc. CaO, 1,95 Proc. MgO, 5,64 MnO, 6,87 Proc. Al_2O_3, 1,50 CaS.

Die Summe der schlackengebenden Bestandtheile ist nach Abrechnung des dem Schwefel entsprechenden Sauerstoffes im Kalk 521 kg, so dass auf 1 kg Roheisen 1,1 kg Schlacke erzeugt wird.

Kennt man einmal den Charakter der Erze, so kann zur Be-

rechnung von Aenderungen des Möllers ein einfacheres Verfahren eingeschlagen werden. Man bestimmt, wie viel Procente seines Gewichtes jedes Erz von dem zur Verfügung stehenden Zuschlag für die Bildung eines gewissen Silikates erfordert, stellt die in den Möller einzuführenden Erzmengen den zur Schlackenbildung nöthigen Zuschlagsmengen gegenüber und erfährt so auf kürzeste Weise, wie hoch sich der Bedarf an Zuschlag stellt, bezw. ob zur Vermehrung oder Verminderung desselben eine andere Gattirung nöthig wird. Die jedem Erz entsprechende Menge Zuschlag kann aus den Zahlen der letzten beiden Spalten von Tabelle I berechnet werden.

b. Herstellung des Möllers. Sind die Mengen der einzumöllernden Erze festgestellt, so werden sie unter Berücksichtigung des Volumengewichtes der verschiedenen Materialien auf Wagenladungen umgerechnet und durch Anschreiben an die Möllertafel den Erzfahrern zur Danachachtung bekanntgegeben. Es ist jetzt die Aufgabe der Arbeiter, entweder an einem dazu bestimmten Ort ein Gemisch der Erze und Zuschläge herzustellen, oder die einzelnen Sorten in solcher Menge und Reihenfolge nach dem Gichtaufzuge zu fördern, dass sie in dem berechneten Verhältniss in den Ofen gelangen. Man kann vier Arten des Möllerns unterscheiden, und zwar 1. das Möllern in Möllerräumen, 2. das Möllern auf dem Lagerplatz unmittelbar vom Eisenbahnwagen, 3. das Möllern im Möllerwagen, 4. das Möllern im Ofen.

Die Ausführung der ersten Methode erfordert besondere Möllerräume, das sind 3—4 m breite, 10—15 m lange und an drei Seiten mit 2—3 m hohen Mauern eingefasste, häufig durch ein gemeinschaftliches Dach überdeckte Kammern, über oder neben welchen (im letzten Falle auf den Trennungsmauern) sich schmalspurige Geleise hinziehen. In einem solchen Raume werden die Erze und Zuschläge in der vorgeschriebenen Menge und Reihenfolge aus den Erzwagen schichtenweise aufgestürzt, bis derselbe gefüllt ist. Wird dann beim Beladen der Möllerwagen darauf gehalten, dass die Massen einem solchen Vorrath von dem offenen Ende der Kammer aus über ihren ganzen senkrechten Querschnitt entnommen werden, so kann man sicher sein, jederzeit ein ziemlich gleichmässiges Gemisch in den Ofen zu bringen. Diese Methode ist zwar die zweckentsprechendste, macht aber zweimaliges Verladen der Schmelzmassen, sowie die Anordnung zweier Sohlen bezw. die Einschaltung eines Aufzuges erforderlich. Trotzdem ist sie überall da, wo der Möller aus vielen Erzen zusammengesetzt werden muss, im Interesse der Regelmässigkeit des Ofenganges nicht zu entbehren. Zuweilen stellt man nur die Gattirung auf die beschriebene Weise her und verladet den Zuschlag unmittelbar in die Möllerwagen.

Beim Möllern auf dem Erzlager wird nicht nur das zweimalige Verladen umgangen, sondern man kommt auch mit einer Sohle aus. Man entladet die die Erze herbeiführenden Eisenbahnwagen in einer dem herzustellenden Gemisch entsprechenden Zahl und Reihenfolge auf einen Haufen und verladet es in die Möllerwagen. Der Zuschlag wird dann, da er in der Regel vorher den Steinbrecher durchlaufen muss, nicht mit eingemöllert. Dieses Verfahren ist nur dort anwendbar, wo man denselben Möller längere Zeit beibehalten kann, wo die

Erze ihrer Zusammensetzung nach nicht erheblich wechseln und in einer für den Betrieb passenden Stückgrösse sowie mit der grössten Regelmässigkeit angeliefert werden.

Die dritte Methode findet in neuerer Zeit mehrfach Eingang, da sie gestattet, mit der geringsten Zahl von Arbeitskräften auszukommen. Die Vorrathsräume für die einzelnen Erze, sogenannte Taschen, liegen dann hoch, bilden schachtförmige Behälter mit schräger Sohle und haben an der tiefsten Stelle dieser mit Klappen verschliessbare Ausläufe, unter welche man die Möllerwagen schiebt. Ueber die Höhe der Taschen läuft das Zufuhrgeleise; unten vor den Ausläufern hin zieht sich das Ladegeleise für die Möllerwagen, die durch Aufziehen der Klappen sich füllen. Um von jeder Erzsorte das richtige Gewicht in den Wagen zu erhalten, stehen diese bei der Füllung auf einer Waage mit unveränderlicher Belastung der Gewichtsschale. Schlägt die Waage aus, so schliesst der Arbeiter die Klappe, arretirt die Waage und schiebt den Wagen unter die nächste Erztasche. Ist er am Ende der Reihe angekommen, so hat der Wagen die verschiedenen Erze im gewünschten Verhältniss aufgenommen.

Beim Betrieb mit nur wenigen Erzsorten, deren jeder mindestens ein Wagen voll auf eine Gicht entfällt, kann das Möllern ganz unterbleiben, oder richtiger gesagt, nach der vierten Methode erst im Ofen erfolgen. Bedingung ist grosse Gleichmässigkeit der Schmelzmaterialien; wechseln dieselben in ihrer Zusammensetzung, so muss man auf genügend grosse Vorräthe halten, damit sich die Schwankungen auf dem Lager ausgleichen.

c. Transport der Beschickung. Der Begriff *Beschickung* umfasst alle durch die Gicht in den Hochofen gelangenden festen Stoffe, also ausser dem Möller auch die Brennmaterialien. Zum Transport derselben bedient man sich kleiner von einem Mann, allenfalls auch bei grossem Inhalt (bis zu 1 cbm) von zwei Arbeitern zu bewegender Wagen, welche entweder durch Umkippen des Kastens oder durch Oeffnen des Bodens bequem entleert werden können. Bei den *Kippwagen* ist der Kasten zuweilen nur mit einem Charnier an dem vierräderigen Gestell befestigt und wird durch einen Vorstecker in seiner Lage festgehalten; zuweilen ist die Vorderwand derart geneigt, dass beim Aufkippen des ganzen Wagens der Inhalt aus dem Kasten fällt; bei anderen wird die Vorderwand durch Haken oder Riegel festgehalten und vor dem Entleeren geöffnet u. s. w. Die *Trichterwagen* haben Klapp- oder Kegelböden. Die Wagenkästen stellt man sowohl aus Blech als aus Holz her; dieses wechselt mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Erze sein Gewicht, so dass die Wagen häufig nachgewogen werden müssen.

Die auf einmal in den Ofen zu schüttende Menge der Beschickung wird eine *Gicht* genannt. Der Betriebsleiter bestimmt ihre Grösse und giebt sie durch Anschreiben an die neben der Erzwaage hängende Gichtentafel bekannt. Es ist nun die Aufgabe des diese Waage bedienenden Arbeiters, die von den Möllerfahrern hergebrachten Wagen auf die Richtigkeit des Gewichtes zu prüfen bezw. dasselbe zu berichtigen. Behufs Vermeidung eines fortwährenden Wechsels der Gewichtsstücke wird zweckmässig in gewissen Zeiträumen die durchschnittliche Tara sämmtlicher zu einem Ofen gehörenden Wagen be-

stimmt und durch einen den Arbeitern nicht zugänglichen verschlossenen Gewichtskasten ausgeglichen, so dass nur das Nettogewicht von Erz bezw. Koks auf die Waageschale zu setzen ist. Nicht selten werden die Schmelzmaterialien, und zwar in den Transportgefässen selbst, abgemessen anstatt gewogen; besonders häufig verfährt man auf diese Weise mit dem Koks.

Die Notizen an der Gichtentafel über die Zahl der Gichten, welche über die Waage gegangen sind, bilden die Grundlage für die Berechnung des Verbrauchs an Schmelzmaterialien.

Von der Waage gelangen die Wagen zum Gichtaufzuge, welcher sie auf das Gichtplateau befördert. In der Regel erfolgt die Förderung in senkrechter Richtung, bei älteren Anlagen auch auf einer geneigten Bahn. Im ersteren Falle bewegt sich die Förderschale in einem gemauerten oder aus eisernem Gitterwerke hergestellten Gichtthurm, der gleichzeitig die nach der Gicht führende Brücke stützt, oder auch nur zwischen vier als Führungen dienenden Eisenstangen auf und ab.

Wie bei den Förderanlagen der Bergwerke sind auch hier Sicherheitsvorrichtungen gegen das unbeabsichtigte Niedergehen des Förderkorbes und gegen das Hinabfallen von Personen in das Fördertrum anzubringen. Erstere bestehen aus vier mittels Hebeln oder selbstthätig unter die Förderschale sich schiebenden Nasen, sogen. Kaps, letztere aus Gittern, welche erst durch das Fördergestell selbst aufgezogen werden und beim Hinabgehen desselben wieder vor die Oeffnung fallen.

Die meisten Gichtaufzüge werden durch Dampfmaschinen bedient, doch findet man da, wo Wasser von hohem Gefälle zur Verfügung stehen, auch noch Wassertonnenaufzüge, die durch das Gewicht des, einen unter der Förderschale angebrachten Kasten füllenden, Wassers bewegt werden.

d. Die Betriebsarbeiten. Die Arbeiten am Hochofen zerfallen in solche, die nur ausnahmsweise, z. B. bei der In- und Ausserbetriebsetzung, bei Störungen u. s. w., und in solche, die regelmässig vorzunehmen sind. Wir wollen dieselben in der natürlichen Reihenfolge kurz besprechen und beginnen deshalb mit dem Anwärmen und Anblasen. Ein so grosser Mauerkörper, wie ein Hochofen ist, enthält eine bedeutende Menge Feuchtigkeit, die erst entfernt werden muss, ehe man ihn in Hitze bringen darf, andernfalls die plötzliche Entwickelung von Dampf zum Reissen und Auseinandertreiben der Fugen führen würde. Desgleichen dürfen die Steine nur allmählich erhitzt werden, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, dass sie absplittern. Der eigentlichen Inbetriebnahme hat deshalb ein vorsichtiges Anwärmen vorauszugehen, zu welchem Zwecke man vor dem Stichloch eine Feuerung aufbaut, deren heisse Verbrennungsgase durch das letztere in den Ofenraum eintreten. Nach 10 bis 14 Tagen sind Gestell und Rast genügend ausgetrocknet, und man kann zum Füllen schreiten; die Feuerung wird wieder abgebrochen. Wo ausnahmsweise noch mit kaltem oder mit wenig hoch erhitztem Winde geblasen wird, oder wo nicht gleichzeitig ein anderer Hochofen in Betrieb ist, füllt man das Gestell bis zu den Formöffnungen mit Holz, darüber und etwa noch die untere Hälfte der Rast mit Koks, denen

man zur Verschlackung der Asche eine entsprechende Menge Kalkstein und Hohofenschlacke zusetzt. Dieses Füllen erfolgt von der Gicht aus mittels Winden und selbstthätig ausschüttenden Kübeln. Man setzt nun das Holz vom Stichloch aus in Brand und beginnt, nachdem sich vor allen Formöffnungen glühende Koks zeigen, ganz schwach zu blasen. Unterdess schreitet das Füllen fort, doch wechseln von jetzt ab Koks- und Möllergichten, von denen die letzteren zunächst sehr leicht sind, während die ersteren von vornherein das normale Gewicht haben; nach und nach werden die Möllergichten schwerer, und wenn der Ofen voll ist haben sie ihr normales Gewicht ganz oder nahezu erreicht. Im Anfang lässt man mehrere Stunden lang einen Theil der heissen Gase durch das offene Stichloch ausströmen, um den Bodenstein zu erhitzen. Sobald Schlacke erscheint, verstopft man es und öffnet es nur zeitweilig, um den geschmolzenen Inhalt des Gestelles, der an den noch nicht genügend heissen Wänden kalt werden könnte, ausfliessen zu lassen. Sobald sich dessen Menge mehrt und die Temperatur hoch genug erscheint, bleibt das Stichloch geschlossen, und man entlässt die Schlacke durch die Schlackenform. Unterdess ist die Windspannung allmählich erhöht worden, so dass sie bei erfolgter Füllung sich schon der gewöhnlichen nähert. Die ersten Abstiche an Eisen sind oft noch etwas matt, aber bald hat auch dieses die richtige Temperatur und Zusammensetzung. Die Zeit vom Anstecken bis zur Erreichung normalen Ganges beträgt einige Tage.

In der Neuzeit erlaubt der sehr heisse Wind eine noch grössere Beschleunigung des Anblasens. Man füllt den Ofen von vornherein mit Koks und Möller voll und bläst dann sofort an. Der Koks entzündet sich an dem glühenden Wind von selbst. Als Beispiel für die Schnelligkeit, mit der man jetzt vorgehen kann, sei angeführt, dass ein gefüllter Ofen, welcher abends 10 ½ Uhr angeblasen wurde, 1 Uhr nachts schon Schlacke durch die Schlackenform und morgens 8 Uhr den ersten Abstich von 9 t Gewicht gab. Der fünfte Abstich am folgenden Tage bestand bereits aus 30procentigem Eisenmangan.

Die während des Betriebes regelmässig in gewissen Zeiträumen wiederkehrenden Arbeiten sind das Aufgeben, das Entfernen der Schlacken, das Abstechen, das Umschalten der Winderhitzer, bei einzelnen Oefen auch das Füttern, endlich das Reinigen der Gasleitungen von Gichtstaub.

Das Aufgeben erfolgt absatzweise in Gichten von 1 bis 2 cbm (125 bis 480 kg) Holzkohlen und 250 bis 1000 kg Möller bei Holzkohlenöfen, 1000 bis 4000 kg Koks und 1500 bis 8000 kg Möller bei Kokshochöfen. Die Grösse der Gichten wird von der Art und Festigkeit des Brennstoffes, der Erze und der Weite des Ofens bestimmt. Feste Koks, grobe Erze und weite Oefen erfordern grosse, Holzkohlen und lose Koks mulmige Erze und enge Oefen kleine Gichten. Der Satz, d. i. das Verhältniss zwischen Möller und Brennstoff, hängt von dem Eisengehalt und der Reduktionsfähigkeit des ersteren ab.

Die Arbeit der Aufgeber besteht in der Empfangnahme der vollen Wagen an der Hängebank des Aufzuges, Abziehen derselben und Aufsetzen leerer, dem Transport nach der Gicht, dem Einstürzen der Beschickung in den Fülltrichter und dem Hinabrollenlassen in

den Ofen durch Oeffnen des Gasfanges und Schliessen desselben. Die Bewegung der schweren Theile wird mittels Handwinden, hydraulischer oder Dampfaufzüge bewirkt. Erst wird der Möller, dann der Koks eingetragen, doch verfährt man auch umgekehrt. Ist der Kalkstein nicht mit eingemöllert, so kommt er zwischen Erz und Koks zu liegen.

Für die Gleichmässigkeit des Ofenganges ist genaues Einhalten der Zeit für das Aufgeben von grosser Wichtigkeit. Damit nun die Aufgeber den richtigen Zeitpunkt nicht versäumen, bringt man einen Gichtenzeiger an; das ist eine eiserne Platte mit senkrecht darauf befestigter Stange; erstere liegt im Ofen auf der Beschickung auf und sinkt mit dieser; letztere ragt durch ein Loch im Gasfang heraus und zeigt durch die Länge des sichtbaren Stückes an, wie tief der Inhalt niedergegangen ist. Vor neuem Aufgeben wird sie natürlich aufgewunden. Das Aufgeben beginnt, sobald für eine halbe Gicht Raum geworden ist. Der Ofen muss immer voll gehalten werden, was besonders im Winter oft seine Schwierigkeit hat, da in Folge des Ansaugens kälterer und trockener Luft durch die Gebläse der Ofen rascher geht als im Sommer. Sind die Aufgeber nicht im Stande, den Ofen gefüllt zu erhalten, so muss schwächer geblasen werden.

Entfernen der Schlacke. Der Austritt der Schlacke aus Oefen mit geschlossener Brust erfolgt durch die enge Oeffnung der Schlackenform; sie muss also stets dünnflüssig genug sein. Ist sie zu zäh, oder lang, d. h. sauer, oder zu kurz, d. h. basisch, oder zu kalt, so wird ein neben der Form befindliches Nothloch geöffnet oder erstere ganz entfernt. Nach jedem Abstich schliesst man die Form mit einem Lehmpfropfen und öffnet sie erst wieder, nachdem sich der Herd von neuem gefüllt hat. In der ganzen übrigen Zeit fliesst die Schlacke über eine aus Kokslösche gebildete schiefe Ebene in Wagen, die auf der Plattform eine gusseiserne Haube tragen. Ist ein Wagen gefüllt, so wird die Schlacke in einen zweiten geleitet und ersterer durch einen leeren ersetzt. Die Wagen befördert man heute meist durch Lokomotiven oder Pferde nach der Halde, hebt dort mit einem Krahn die Haube ab und stürzt den Schlackenblock durch Kippen des Wagens ab. Manche Werke verwandeln des bequemeren Transportes wegen die Schlacke in einen schaumigen Sand, der aus Vorrathsrümpfen in die Gefässe einer Seilbahn gefüllt und mittels dieser nach der Halde gebracht wird. Das Granuliren erfolgt ducrh Einfliessenlassen der Schlacke in einen Wasserstrom, welcher den Sand in Sümpfen absetzt. Aus diesen wird er mittels eines Becherwerkes in die Vorrathsrümpfe geschöpft. Die granulirte Schlacke erfordert ihres grossen Volumens wegen viel mehr Raum zum Haldensturz als Klotzschlacke.

In Oefen mit offener Brust lässt man die Schlacke bis zu den Formen aufsteigen und stösst mit einem Spiess ein Loch in die Vorherddecke, durch welches sie ausfliesst. Zähe Schlacke, wie sie z. B. beim Betrieb von Holzkohlenhochöfen auf Gusswaaren erster Schmelzung fällt, fliesst nicht; sie wird zeitweilig mit Haken aus dem Herd gekrückt, auf der Schlackentrift durch Uebergiessen mit Wasser in eine bimssteinartige Masse verwandelt und behufs Wiedergewinnung des mitgerissenen Eisens gepocht und gewaschen (Wascheisen).

Das Entleeren des Hochofens von Roheisen nennt man das Abstechen; es erfolgt dann, wenn der Herd bis zur Schlackenform mit Eisen gefüllt ist. Die Zeitabstände, in welchen es zu erfolgen hat, sind nicht jederzeit gleich, da der Fassungsraum des Herdes wechselt, bald durch Ansätze verkleinert, bald durch Wegfressen vergrössert wird. Die Erfahrung lehrt den Schmelzer, den richtigen Zeitpunkt zu wählen, und sollte er ihn einmal versäumen, so erinnert ihn das mit den Schlacken ausfliessende Eisen daran. Das Stichloch ist mit Thon und Brocken feuerfester Steine fest verstopft. Nachdem mittels eines meisselähnlichen Stahlstabes aussen von der Stopfmasse so viel entfernt ist, dass die noch festsitzende glühend erscheint, wird mit einer zugespitzten Eisenstange unter starken Hammerschlägen ein enges Loch gestossen, aus dem nach dem Zurückziehen der Stange das flüssige Metall ausfliesst. Das Loch erweitert sich bald von selbst, so dass ein an langer Eisenstange befindlicher Schlackenstopfen bereitgehalten werden muss, um den Strom erforderlichenfalls abzudämmen. Vom Stichloch fliesst das Eisen durch einen mit Sand ausgekleideten Graben nach dem Giessbett. An einer passenden Stelle ist quer über den Graben ein Eisen, das Streich- oder Wischeisen gelegt, unter dem das Metall hinwegfliesst, während die, besonders gegen das Ende des Absticbes hin in grösserer Menge auf ihm schwimmende Schlacke (Abstichschlacke) zurückgehalten wird und nach der Seite abgeleitet werden kann. Aus dem Abstichgraben fliesst das Eisen in kleine Seitengräben (Läufe, Leisten), die es wieder in die einzelnen Masselformen vertheilen. Graues Roheisen lässt man in Sandformen (auch aus Kokslösche hergestellt), weisses in eiserne Formen, Kokillen, fliessen. Nach dem Erstarren werden die einzelnen Eisenbarren, Masseln, Gänze, Flossen genannt, von den Leisten abgebrochen, zum Abkühlen aus den Formen gehoben und endlich vom Giessbett weggetragen und gewogen. Das Aufsammeln und Wegtragen der Masseln ist eine so saure Arbeit, dass man auch maschinelle Vorrichtungen (Ketten ohne Ende mit Greifern) dafür ersonnen hat. Zur Zeit scheinen sie aber erst auf ganz einzelnen Hütten der Vereinigten Staaten in Gebrauch zu sein.

Das Füttern ist eine nur unter ganz besonderen Umständen vorkommende Arbeit; man bezeichnet mit diesem Ausdrucke das Einbringen von Stoffen durch die Formöffnungen in den Herd mit der Absicht, entweder auf die Zusammensetzung des Eisens einzuwirken oder Ansätze aufzulösen. An Holzkohlenhochöfen, die auf Poterie- und Handelsgusswaaren arbeiten, ist das Füttern eine fast vor jedem Abstiche wiederkehrende Arbeit. Man erbläst das Eisen absichtlich etwas zu gar, muss ihm aber dann die zur Herstellung feinerer Gusswaaren erforderliche Dünnflüssigkeit durch Hervorrufen eines künstlichen Rohganges erteilen. Man wirft zu diesem Zweck recht dichte, reiche Eisenerze durch die Formen in den Herd. Behufs Weglösens von Ansätzen fütterte man früher wohl mit Flussspat oder Alkalisalzen, oft aber ohne Erfolg.

Das Reinigen der Gasleitungen ist in um so grösseren Zeitabständen vorzunehmen, je besser die Vorrichtungen zur Staubabsonderung arbeiten. Der Betrieb des Ofens ist dann für einige Stunden einzustellen; die Einsteigöffnungen und Explosionsklappen

werden geöffnet, desgleichen die Abfallstutzen für den Staub, und wenn die Leitung sich von Gas entleert hat, schickt man Arbeiter in die Rohre, welche den Staub mit Kratzen nach den Abfallstutzen hinziehen und in die untergefahrenen Wagen befördern. Wegen der grossen Gefahr, welche mit dem Einathmen von Gichtgas verbunden ist, dürfen die Rohre ja nicht zu früh befahren werden. Ebenso grosse Vorsicht ist beim Wiederanblasen nöthig. Man lässt zunächst die Einsteigöffnungen und Explosionsklappen noch offen und schliesst sie, vom Ofen anfangend, erst nach und nach, wenn ein starker Strom Gichtgas aus ihnen entweicht. Wollte man sie sofort oder nicht in der angegebenen Reihenfolge schliessen, so wäre man nicht sicher, dass alle Luft aus der Leitung verdrängt ist, und beim Entzünden der Gase an den Verbrauchsstellen würden Explosionen stattfinden, die sich bis in den Ofen zurück fortsetzen und grosses Unheil anrichten können.

e. Die Leitung des Betriebes. Aus Büchern wird man nie die Führung eines industriellen Betriebes lernen können; nur längere Erfahrung befähigt dazu. Nichtsdestoweniger wird es angezeigt sein, auf diejenigen Punkte hinzuweisen, welchen in erster Linie Aufmerksamkeit zu schenken ist. Nächst der Beschaffenheit von Roheisen und Schlacke in flüssigem und starrem Zustande sind es die Flammenfarben des Gichtgases, seine Temperatur und Zusammensetzung, die Helligkeit der Formen und die Geschwindigkeit des Gichtenwechsels, welche Schlüsse auf den Zustand des Ofens gestatten.

Erzeugt ein Hochofen die gewünschte Eisensorte bei heller, eisenarmer Schlacke und normalem Brennstoffverbrauch, so wird der Zustand des Ofens G a r g a n g genannt. Graues Roheisen muss hitzig aus dem Ofen fliessen, Spiel an der Oberfläche zeigen, darf aber nicht viel Funken werfen und muss nach dem Erkalten den der darzustellenden Sorte eigenthümlichen Bruch, sowie entsprechende Oberflächenbeschaffenheit zeigen, d. h. die Masseln müssen eben oder schwach eingesunken sein. Weisses Roheisen besitzt dagegen, falls es nicht Spiegeleisen ist, weniger hohe Temperatur und funkelt in Folge der mit dem höheren Mangangehalt zusammenhängenden lebhaften Gasentwickelung stark, zeigt auch auf der Oberfläche viele Flammen. Nach dem Erkalten ist die Oberfläche der Masseln gewölbt.

Die Schlacke hat hellgraue, bläuliche oder olivengrüne Farbe; durch Eisenoxydul dunkelgefärbte Schlacke darf nur beim Erblasen geringer Sorten Puddeleisen auftreten; sie ist immer ein Beweis unzureichender direkter Reduktion in Folge niedriger Temperatur im Gestell. Den Silicirungsgrad der Schlacke erkennt man an der Art des Fliessens, des Erstarrens und an der Oberflächenbeschaffenheit nach dem Erstarren. Abweichungen vom richtigen Silicirungsgrad werden durch Aenderung der Zuschlagsmenge auf Grund der Erfahrung ohne vorausgehende Berechnung beseitigt.

Die Gichten müssen regelmässig und parallel niedergehen; vor den hellleuchtenden Formen soll Schlacke und Eisen gleichmässig niedertropfen. Die Temperatur des Gichtgases darf 300° keinesfalls überschreiten und seine Flamme muss blassblau bis violett sein.

Tritt vorzeitige Schmelzung der Erze in grösserem Massstabe auf, geht also viel Eisenoxydul in die Schlacke und verbleibt wegen

nicht ausreichender direkter Reduktion in derselben, so wirkt die Schlacke entkohlend auf das Eisen im Herd, ist dunkelgrün bis schwarz gefärbt und erstarrt glasig. Das Eisen fällt unrein, arm an Kohlenstoff, hat nach dem Erstarren eine stark gewölbte Oberfläche und unter derselben grosse, von schorfähnlichen Bildungen (Narben, Wanzen) bedeckte Löcher; vor den Formen kocht es; ein polterndes Geräusch wird im Herde hörbar; der Ofen geht roh. Eine gelb- bis blutrote Farbe der Gichtgasflamme zeigt das Eintreten solch unregelmässigen Ganges häufig schon tags vorher an.

Rohgang wird nur selten absichtlich vorübergehend erzeugt (abgesehen vom Füttern), sondern ist meist die Folge von Abkühlung der unteren Zonen des Ofens durch zu schwere Sätze, nicht gehörig reducirte Erze bei sehr raschem Gichtenwechsel, unrichtig zusammengesetzter Beschickung, schlechter Brennstoffe, starker Schwankungen der Windtemperatur, unregelmässigen Aufgebens, des Leckwerdens einer Form oder einer Kühlvorrichtung, welche Wasser in den Ofen ergiesst u. s. w. Er kann nur durch Aufheben der Ursache, welche zu erkennen nicht immer leicht ist, und durch Erhöhung der Temperatur im Gestell mittels sehr heissen Windes, verlangsamten Gichtenwechsel und leichtere Sätze wieder beseitigt werden.

Betriebsstörungen. Sowohl im Gestell als dicht unter der Gicht bilden sich zuweilen den Betrieb gefährdende Ansätze fester Massen. An erstgenannter Stelle bestehen sie aus nicht genügend gekohltem Eisen oder aus erdigen Massen und sind eine Folge des Rohganges oder unrichtiger Zusammensetzung der Schlacke. Sie verengern den Herd oder das Obergestell und die Rast, verkleinern den Raum und zwingen in Folge dessen zu häufigem Abstechen, bezw. hindern das regelmässige Niedergehen der Schmelzmassen. Eisenansätze sind nur durch sehr hitzigen Gang, erdige Massen durch Aenderung des Möllers allmählich zu entfernen. Die letzteren entstehen oft, wenn ein Hochofen lange Zeit dieselbe Eisensorte, z. B. Spiegeleisen erzeugt. Man bringt sie dann am schnellsten fort durch Umsetzen des Ofens auf eine andere Art Roheisen, das mit anders silicirter Schlacke fällt. Sind sie kalkiger Natur, so werden sie durch saure Schlacke weggefressen und umgekehrt. — Ansätze unter der Gicht (Gichtschwämme genannt) verursachen Kippen der Gichten; sie bilden sich besonders häufig beim Verschmelzen zinkischer Erze, und können nur durch Ausbrechen bei entsprechend weit niedergeblasenem Ofen entfernt werden.

Ist die Gestellwand durch fressende Schlacken dünn geworden, so kommen Durchbrüche des flüssigen Inhalts vor; ähnlichen Gefahren ist auch die Rast, zuweilen sogar der Schacht ausgesetzt. Man hat dann nach dem Abstechen die Oeffnungen durch Einsetzen neuer, passend zugehauener Steine oder mit feuerfestem Thon zu verschliessen und durch kräftiges Kühlen mit Wasser ähnlichen Vorkommnissen vorzubeugen. Leckende Kühlvorrichtungen ergiessen leicht Wasser in den Ofen und müssen sofort durch neue ersetzt werden. Explosionen entstehen nicht nur, wenn Luft in die Gichtgasleitungen dringt (s. o.), sondern auch, wenn festhängende Gichten plötzlich niedergehen. Die Aufgeber müssen deshalb, sobald der Niedergang der Massen nicht mit gewohnter Regelmässigkeit erfolgt, sofort Nachricht

geben, damit man sie durch ruckweises Abstellen des Windes rechtzeitig zum Abstürzen bringen kann.

Dämpfen und Ausblasen. Mit ersterem Ausdruck bezeichnet man eine zeitweilige, mit letzterem die endgiltige Betriebseinstellung. Das Dämpfen wählt man, wenn die zur Betriebsunterbrechung nöthigenden Ursachen vorübergehende sind, z. B. Reparaturen am Gebläse, Strikes, Mangel an Schmelzmaterialien wegen Unterbrechung der Zufuhr durch elementare Ereignisse, Krieg u. s. w. Alle Massen, welche erstarren könnten, sind durch Abstechen zu entfernen, und durch Abstellen der Kühlvorrichtungen wird der Wärmeverbrauch möglichst eingeschränkt. Gleichzeitig verschliesst man alle Zugänge für die Luft. Um sicher zu sein, dass beim Wiederbeginn des Blasens die Temperatur noch ausreicht, um die Verbrennung von Neuem einzuleiten, ist es zweckmässig, einige leere, dann leichtere Möllergichten zu setzen und solange zu blasen, bis erstere ins Gestell gelangt sind. Dann werden die vorgenannten Vorsichtsmassregeln ergriffen, wohl auch die Oberfläche der Beschickung mit feinem Erz oder zerfallener Schlacke dicht abgedeckt und der Zeitpunkt des Anblasens, das wie bei einem neu in Betrieb zu nehmenden Ofen erfolgt, wird abgewartet. Der lange, im Frühjahr 1889 ausgebrochene Strike im westfälischen Kohlenrevier hat Gelegenheit geboten zu prüfen, ob es vortheilhafter ist, den Betrieb durch bedeutende Verminderung der Windzufuhr sehr schwach fortzusetzen, oder die Oefen zu dämpfen. Die Erfahrung hat für letzteres entschieden.

Ist eine baldige Beseitigung der Ursache für die Betriebseinstellung nicht zu erwarten, stockt der Absatz dauernd, oder ist ein Ofen in Folge langjährigen oder auch weniger langen, aber sehr angestrengten Betriebes in wesentlichen Theilen baufällig geworden, so schreitet man zum Ausblasen. Die Betriebszeit eines Hochofens, die Ofen- oder Schmelzkampagne, Hüttenreise, schwankt zwischen 1 und 30 Jahren, dauert aber heute nicht viel über 5 Jahre. Ist der Schacht noch für eine weitere Kampagne tauglich (was jetzt selten der Fall), so sucht man ihn zu erhalten. Man setzt dann nach der letzten vollen Gicht einige Schlackengichten, 2,5 bis 5 t Koks, darauf grobe Kalksteinstücke und bläst solange, bis die letzten flüssigen Massen den Herd verlassen haben. Nach dem Erkalten des Kalksteins, was durch Aufbrechen von Gestell und Rast beschleunigt werden kann, wird dieser durch die Oeffnungen ausgekratzt. Ist auch der Schacht zu erneuern, so unterbricht man zu gegebener Zeit das Aufgichten und bläst nun mit allmählich abnehmender Pressung bis auf die Formen nieder. Um die auf oder über der Gicht befindlichen Eisentheile, als Gasfang u. s. w., nicht zu verbrennen, werden sie rechtzeitig entfernt.

Die Erzeugnisse des Hochofenbetriebes.

a. Das Roheisen. Die Eigenschaften des Roheisens und die darauf gegründete Einteilung ist bereits im ersten Abschnitte besprochen worden, so dass hier lediglich auf diese Stelle verwiesen werden kann. Bei der Erzeugung hat man sich aber nach den Forderungen zu richten, welche die Verwendungszwecke an das Roheisen stellen, und man unterscheidet danach Giesserei-, Bessemer-, Thomas- und Puddelroh-

eisen, über deren besondere Eigenschaften zu sprechen sich im dritten Abschnitt Gelegenheit findet. Es möge deshalb hier die mannichfaltige Zusammensetzung nur durch einige Analysen belegt werden. Einige der Sorten sind mit * bezeichnet, was bedeutet, dass sie mit den in die nächste Tabelle aufgenommenen, gleicherweise kenntlich gemachten Schlacken gefallen sind. Aus den zusammengehörigen Analysen ist leicht der Zusammenhang zwischen dem Silicium- bezw. Mangangehalt des Roheisens und dem Silicirungsgrad der Schlacken zu erkennen.

No.	Art des Roheisens.	C			Si	Mn	P	S	Cu
		Graphit	geb.	Zus.					
1	Graues (Giesserei-) Roheisen No. 1 . .	3,43	0,42	3,85	2,08	0,75	0,85	0,01	Sp.
2*	„ (Bessemer-) „ No. 1 . .	3,54	0,35	3,89	1,99	3,76	0,13	0,06	0,05
3*	„ „ „ No. 2 . .	—	—	3,52	2,19	3,88	0,15	0,04	0,05
4	„ „ „ No. 3 . .	2,98	0,16	3,14	0,98	3,78	0,09	0,05	—
5	„ Holzkohlenroheisen	3,44	0,77	4,21	1,28	1,87	0,46	0,03	0,07
6*	Melirtes Roheisen (Kerneisen)	2,74	0,62	3,36	1,25	4,73	0,15	0,05	0,04
7	Halbspiegeleisen (Grauspiegel)	2,71	2,49	5,20	0,88	3,48	0,14	0,04	—
8*	Weisses (mattes) Puddelroheisen . . .	—	—	2,54	0,14	4,35	2,65	0,02	—
9*	Weissstrahliges „ . . .	—	—	3,18	0,53	0,78	0,96	0,07	—
10*	Spiegeleisen zum Verpuddeln	—	—	4,07	0,21	3,47	0,07	0,05	—
11	„ zum Bessemern	—	—	6,05	0,70	7,93	0,06	0,08	0,21
12	Manganeisen	—	—	6,83	0,13	68,20	0,21	0,02	0,10

b. Die Schlacke. Ueber die Bildung der Schlacke, ihre Zusammensetzung und deren enge Beziehungen zu der des Roheisens ist bereits oben gesprochen worden. Einige Beispiele mögen das dort Gesagte belegen.

No.	Die Schlacke fiel mit	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	BaS	CaS	Silicirungsgrad
1	Giessereiroheisen No. 1 . .	27,50	9,75	58,90	1,37	—	—	—	—	0,67
2	„ No. 2 . .	31,20	10,81	53,17	1,08	—	—	—	—	0,81
3*	Bessemerroheisen No. 1 . .	35,97	10,87	21,18	13,04	7,63	1,56	7,54	1,48	1,04
4*	„ No. 2 . .	33,60	11,20	27,02	8,99	10,98	0,97	4,04	2,42	0,93
5	Holzkohlenroheisen, grau . .	58,89	6,38	28,46	2,64	2,01	1,72	—	—	2,17
6*	Melirtem Roheisen (Kerneisen)	34,26	7,26	28,60	10,77	7,11	2,52	5,07	2,79	1,02
7	Thomasroheisen	34,82	8,52	40,52	5,52	5,47	0,26	—	5,01	0,97
8*	Mattem Puddelroheisen . . .	30,99	9,28	38,25	1,05	13,94	2,08	—	2,95	0,86
9*	Weissstrahligem „ . . .	38,49	6,99	38,60	6,83	5,26	0,63	—	2,40	1,12
10*	Spiegeleisen zum Verpuddeln	30,65	9,18	40,26	7,57	2,97	1,55	5,23	2,22	0,79
11	„ „ Bessemern .	29,00	8,11	43,05	7,14	7,04	0,42	—	3,74	0,75
12	Eisenmangan mit 75% Mn .	17,88	6,88	27,38	—	44,65	0,50	—	—	0,46

Bei der grossen Menge der Schlacken, welche zu ihrer Unterbringung viel Grund und Boden beanspruchen, verdient jeder aussichtsvolle Vorschlag zur Verwerthung allseitige Beachtung. Leider muss noch immer die grösste Menge auf die Halde gelaufen werden.

Klotzschlacke wird in steinarmen Gegenden häufig zur Beschotterung von Strassen und beim Eisenbahnbau verwendet, doch eignet sich zu ersterem Zwecke nur steinige Schlacke von saurer Beschaffenheit; basische Schlacken zerfallen zu leicht; glasige geben scharfe, schneidende Bruchstücke. Die Verwendung regelmässiger, getemperter Schlackensteine zu Pflasterungszwecken hat sich nicht

bewährt. Bausteine lassen sich durch Formen mit Kokslösche gemischter Schlacke in eisernen Kästen herstellen; die Beimischung verhindert das Zerspringen der Stücke während und nach der Abkühlung. Häufiger wird nach englischem, durch Lürmann schon vor Jahrzehnten auch in Deutschland eingeführten Verfahren Schlackensand durch Mischen mit $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ seines Volumens Kalkbrei und durch Pressen zu Steinen von Ziegelgrösse geformt. Diese erhärten binnen 6 bis 8 Wochen vollkommen und werden wie gebrannte Steine verwendet. Die dazu bestimmte Schlacke darf nicht glasig sein, weil die aus solcher geformten Steine nicht genügende Festigkeit erlangen.

Aus Schlackensand kann durch Mischen mit Kalkbrei guter Mörtel erzeugt werden; der Aufwand an Kalk ist um so geringer, je basischer die Schlacke ist. Selbst Cement lässt sich aus sehr basischer, von selbst zerfallender Schlacke herstellen; meist dient sie nur zum Mischen mit Mineralstoffen geeigneter Zusammensetzung, und ergiebt dann eine Waare geringerer Qualität. Wird sie aber nur als Rohmaterial für die Portlandcementfabrikation betrachtet und und in derselben Weise behandelt wie natürliche Rohmaterialien, so ergiebt sich auch ein Erzeugniss von gleich guten Eigenschaften, wirklicher Portlandcement.

Die Schlackenwolle wird, weil sie sich nicht bewährt hat, heute kaum mehr hergestellt. Man erhielt sie durch Zerfasern der flüssigen Schlacke mittels eines Dampfstrahles und benutzte sie als Wärmeschutzmittel zum Einhüllen von Dampfleitungen. Sie zersetzt sich leicht und die aus den Sulfiden entstehende Schwefelsäure zerfrisst die eingehüllten Metallkörper.

c. Gichtgas. Seine Entstehung kennen wir bereits. Es enthält bei Koksbetrieb im Mittel 60 Raumtheile Stickstoff, 24 Raumtheile Kohlenoxyd, 12 Raumtheile Kohlensäure, 2 Raumtheile Wasserstoff und 2 Raumtheile Grubengas, ausserdem etwas Ammoniak, ferner Wasserdampf und Staub. Es dient allgemein als Brennstoff zum Erhitzen der Windwärmapparate, Dampfkessel, auch zuweilen für Röstöfen. Die Gewinnung von Ammoniak aus Gichtgas, welche man dort, wo rohe Kohle verhüttet wird, versuchte, ist bei Koksbetrieb deshalb nicht lohnend, weil die Ausbeute sehr gering ist und die grossen Gasmengen sehr umfängliche Absorptionseinrichtungen erfordern. Der Gehalt an Kohlenoxyd wechselt sehr. Je besser ein Hochofen den Brennstoff ausnutzt, ein desto schlechteres Brennmaterial ist das Gichtgas. Dieses soll übrigens bei einem Gehalt von nur 9 Raumtheilen Kohlenoxyd noch brennen (vrgl. Seite 17).

d. Nebenerzeugnisse. Beim Verhütten bleiischer Erze sammelt sich das Blei des höheren Volumengewichtes wegen unter dem Eisen an; beim Abstechen fliesst es mit aus und verbrennt vor dem Stichloch mit blauer, stark rauchender Flamme. Bei seiner Dünnflüssigkeit sickert es aber leicht in die Fugen des Bodensteins und wird dort beim Abbrechen des Ofens gefunden. Wo es in grösserer Menge in den Erzen enthalten ist, lässt man es durch die Fugen des Bodensteins in besonders dafür angeordnete Räume sickern, aus denen man es ausschöpft. Auf Borsigwerk in Oberschlesien wurden z. B. in einem Jahre 401 t Werkblei gewonnen.

Das aus den Erzen reducirte Zink sickert zuweilen durch die

Fugen des Gestell- und Rastmauerwerks aus dem Ofen, ohne aber, seiner geringen Menge wegen, Verwendung zu finden. Der weitaus grösste Theil verdampft und entweicht mit den Gasen oder bildet unterhalb der Gicht Ansätze.

Der aus den Gasen abgeschiedene Gichtstaub wird meist auf die Halde gestürzt. Ist er eisenreich, so kann er, wie oben erwähnt, mit Erzen gemischt zu Ziegeln gepresst und wieder verschmolzen werden. Beträgt sein Zinkgehalt 25 Proc. und mehr, so wird er an die Zinkhütten verkauft. Ofenbrüche oder Gichtschwämme, die bereits oben erwähnten Ansätze unterhalb der Gicht, bilden sich besonders häufig beim Verschmelzen zinkischer Erze und bestehen dann aus Zinkoxyd und Zinkcarbonat. Wenn sie ausgebrochen werden, übergiebt man sie gewöhnlich den Zinkhütten. Sauen nennt der Hochöfner Ansätze von entkohltem Eisen im ausgefressenen Bodenstein. Gewöhnlich sind sie von Schlacken und Schnüren des kupferrothen, krystallisirten Cyantitan-Stickstofftitan durchsetzt. Da die Zerkleinerung der Sauen meist sehr kostspielig, eine Verwerthung im ganzen aber nicht möglich ist, so vergräbt man sie gewöhnlich in der Nähe des Ofens.

In und an den Wänden des Ofens finden sich öfter Kohlenstoff in Graphitform, Alkalicarbonate, Cyankalium, krystallisirte Zinkverbindungen u. s. w., die einen realen Wert nicht besitzen.

Statistik der Roheisenerzeugung.

Deutschland (einschliesslich Luxemburg). Die Erzeugung an Roheisen betrug

1834	rund	110000 t	1883	rund	3470000 t
1871	„	1564000 t	1886	„	3528658 t
1875	„	2029000 t	1888	„	4337121 t
1880	„	2729000 t	1890	„	4658451 t.

Hiervon lieferten 1888

Preussen	3098756 t	Elsass-Lothringen	543099 t
Bayern	49173 t	Sachsen	9967 t
Hessen	32015 t	Uebrige deutsche Staaten	41140 t
Braunschweig	39195 t	Luxemburg	523776 t.

Nach Hüttenbezirken vertheilt sich die Erzeugung wie folgt:

Ostdeutschland (fast ausschliesslich Oberschlesien)	439841	= 10,2 %
Mitteldeutschland (Sachsen und Thüringen)	24228	= 0,5 „
Norddeutschland (Prov. Sachsen, Brandenburg, Hannover und Braunschweig)	158078	= 3,7 „
Nordwestdeutschland (Ruhrbezirk, Siegerland, Mittelrhein, Osnabrück)	1955812	= 45,7 „
Westdeutschland (Saarbezirk, Reichslande)	886895	= 20,7 „
Süddeutschland (Bayern, Hessen, Lahngebiet)	294073	= 6,9 „
Luxemburg	523776	= 12,2 „

Hiervon wurden erblasen:

mit Holzkohlen	rund	27000 t	= 0,62 %
mit Koks und Steinkohlen	„	4310000 t	= 99,38 „

Nach der Verwendung theilt sich die Erzeugung in

Gusswaaren erster Schmelzung (einschl. Bruch- u. Wascheisen)	46340 t	= 1,1 %
Giessereiroheisen	597850 t	= 13,8 „
Puddelroheisen	1898125 t	= 43,8 „
Bessemer- und Thomasroheisen, Spiegeleisen . . .	1794806 t	= 41,3 „

Von den Eisen erzeugenden Bezirken deckten ihren Bedarf an Erz selbst Mittel-, Nord- und Süddeutschland, mussten Erz einführen Oberschlesien, der Ruhrbezirk und das Saarrevier, konnten Erz ausführen das Siegerland, Lothringen, Luxemburg und das Lahngebiet.

Eingeführt wurde an Roheisen 1888 rund 217000 t,
ausgeführt „ „ „ „ „ 140000 t,
so dass durch die eigene Erzeugung nicht gedeckt wurden 73000 t.

Oesterreich-Ungarn: Im Jahre 1888 betrug die Gesammterzeugung
in Oesterreich rund 586000 t,
in Ungarn „ 204000 t,
zusammen „ 790000 t.

Davon lieferten:				
	Mähren	154000 t	Kärnten	40000 t
	Steiermark	149000 t	Krain	40000 t
	Böhmen	137000 t	Tirol	3000 t
	Niederösterreich	49000 t	Galizien	3000 t
	Schlesien	55000 t	Salzburg	2000 t
	Oberungarn	146000 t	Banat	54000 t
	Kroatien	4000 t		

Der Art nach waren
in Oesterreich 517000 t zum Frischen, 69000 t für die Giesserei bestimmt,
in Ungarn ca. 194000 t „ „ ca. 10000 t „ „ „ „

Einer Einfuhr von 86000 t steht eine Ausfuhr von nur 8000 t gegenüber.

Erze wurden in Oesterreich-Ungarn nicht ein-, wohl aber aus Oberungarn und Oesterreich ausgeführt und zwar nach Preussisch-Schlesien.

Belgien. Die Gesammterzeugung in 1888 von 827000 t vertheilt sich mit 387000 t auf den Bezirk von Charleroi und 440000 t auf den von Lüttich. Davon waren Gusswaaren 1. Schmelzung und Giessereiroheisen 60000 t, Puddelroheisen 607000 t, Bessemerroheisen 157000 t, Thomasroheisen 3000 t. Fast $^9/_{10}$ der Erzeugung stammt aus fremden Erzen. Eingeführt wurden 213000 t, ausgeführt nichts.

Frankreich. Gesammterzeugung im Jahre 1888 1683000 t. Davon lieferten das Departement Meurthe et Moselle 911000 t, Nord 232000 t, von den übrigen zwanzig mit nennenswerther Hochofenindustrie fünfzehn über 10000, fünf unter 10000 t. Zur Giesserei waren bestimmt 377000 t, zur Schmiedeeisenerzeugung 1306000 t. Einer Einfuhr von 136000 t steht eine Ausfuhr von 122000 t gegenüber.

Spanien. Zu der Gesammterzeugung von 165000 t trugen bei die Provinz Vizcaya 154000 t, Navarra 5000 t, Oviedo 3000 t, Santander und Guipuzcoa je 1000 t. Eingeführt wurden 1888 36000 t, ausgeführt 86000 t.

Italien erzeugte selbst 12000 t, führte ein 201000 t, aus etwa 1000 t.

Russland. Gesammterzeugung 613000 t, davon am Ural allein 343000 t, und 83,5 % der ganzen Erzeugung mit Holzkohlen. Einfuhr 126000 t.

Schweden. Gesammterzeugung 452000 t, davon in der Provinz Oerebro 117000 t, Kopparberg 116000 t, Vermland 58000 t, Getleborg 53000 t, Vestmanland 44000 t. Einfuhr 43000 t, Ausfuhr 49000 t.

Grossbritannien. Im Ganzen wurden 1888 erzeugt 8127000 t, davon in England und Wales 7083000 t, in Schottland 1044000. Diese Menge vertheilt sich auf die einzelnen Hüttenbezirke wie folgt:

Cleveland, Durham und Northumberland	2673000 t,
Cumberland und Lancashire	1626000 t,
Schottland	1044000 t,
Süd-Wales, Glamorganshire und Montmouthshire	885000 t,
Derbyshire und Nottingham	369000 t,
Lincolnshire, Leicester und Wiltshire	344000 t,
Süd-Staffordshire	315000 t,
Nord-Staffordshire	283000 t,
Nord-Hamptonshire	241000 t,
Süd- und West-Yorkshire	194000 t,
Shropshire	62000 t,
Worcestershire	57000 t,
Nord-Wales	34000 t.

Davon waren:			
	Giesserei- und Puddelroheisen	4137000 t	= 50,9 %
	Bessemerroheisen	3298000 t	= 40,6 „
	Thomasroheisen	484000 t	= 5,9 „
	Ferromangan	208000 t	= 2,6 „

Von der Erzeugung stammen nur etwa 75 Proc. aus einheimischen, der Rest aus fremden Erzen.

Der Roheisen-Ausfuhr von 1053000 t steht eine nur ganz unerhebliche Einfuhr an Spiegeleisen und Ferromangan gegenüber.

Vereinigte Staaten von Nord-Amerika. Die Erzeugung hat sich von 1871 bis 1888 fast vervierfacht und betrug im letztgenannten Jahre 6593000 t.

Hievon entfallen auf die I. Oststaaten . . . . 3618000 t
II. Weststaaten . . . 1922000 t
III. Südstaaten . . . . 1028000 t

Der Rest vertheilt sich auf verstreute Werke.

Die einzelnen Staaten erzeugten in

Gruppe I.	Pennsylvanien	3255000 t	= 49,7 %
	New-York u. New-Jersey	362000 t	= 5,5 „
„ II.	Ohio	1001000 t	= 15,2 „
	Illinois und Wisconsin	630000 t	= 9,6 „
	Michigan	194000 t	= 3,0 „
	Missouri	78000 t	} = 1,4 „
	Indiana	14000 t	
„ III.	Alabama	407000 t	= 6,2 „
	Tenessee	238000 t	= 3,6 „
	Virginia	179000 t	= 2,7 „
	West-Virginia	86000 t	} = 3,0 „
	Kentucky	52000 t	
	Maryland	15000 t	
	Georgia	32000 t	
	Texas	6000 t	
	Nord-Carolina	2000 t	

Erblasen wurden mit Koks . . . . . 4033000 t = 65 %
Anthracit . . . . 1847000 t = 27 „
Holzkohle . . . . 584000 t = 8 „

Einer Einfuhr von 200000 t steht für 1888 eine Ausfuhr von nur 16000 t gegenüber.

Canada erzeugte 1888 18000 t und führte (1886) ein 50000 t Roheisen.

Gesammterzeugung in Tausenden von Tonnen und Antheil der einzelnen Länder an derselben;

	1871	%	1880	%	1883	%	1886	%	1888	%
Deutschland . . .	1 564	12,7	2 729	14,9	3 470	17,1	3 529	17,3	4 337	18,3
Oesterr.-Ungarn .	?	?	464	2,5	698	3,4	720	3,5	790	3,3
Belgien	697	5,7	608	3,3	783	3,8	702	3,4	827	3,5
Frankreich . . .	860	7,0	1 725	9,4	2 067	10,2	1 508	7,4	1 683	7,1
Spanien	?	?	?	?	?	?	58	0,3	165	0,7
Jtalien	?	?	?	?	?	?	12	0,0	12	0,1
Russland	?	?	?	?	?	?	533	2,6	667	2.8
Schweden . . .	?	?	?	?	?	?	442	2,2	452	1,9
Gross-Britannien .	6 733	54,7	7 872	42,9	8 664	42,5	7 121	34.9	8 127	34,3
Ver. Staaten von Nord-Amerika .	1 734	14,0	3 896	21,2	4 668	23,0	5 773	28,3	6 593	27.9
Canada	?	?	?	?	?	?	25	0,1	18	0,1
Zusammen . .	12 305	100,0	18 375	100,0	20 350	100,0	20 423	100,0	23 671	100,0

Die Erzeugung des schmiedbaren Eisens.

Die unmittelbare Darstellung aus Erzen.

Wie bereits oben in dem geschichtlichen Theile ausgeführt wurde, ist die direkte Erzeugung schmiedbaren Eisens, das Rennen, das älteste und bis zur Erfindung des Hochofenprocesses ausschliesslich angewendete Verfahren. Abgesehen von den Naturvölkern, welche bis in die neueste Zeit ihren Bedarf auf diesem Wege deckten, hatte

es sich auch in einzelnen Theilen Europas (so im Hennebergischen, d. i. bei Schmalkalden in Thüringen, in Finnland und in den Pyrenäen) bis in dieses Jahrhundert hinein erhalten, ja in Finnland hat es sogar in den letzten Jahren an einzelnen Orten durch Husgafvel wieder einen kleinen Aufschwung genommen. Wiederholt ist auch versucht worden, die grossen Fortschritte in der Feuerungstechnik für diesen Process nutzbar zu machen, indem man ihn auf dem Herde von Flammöfen mit Gasfeuerung ausführte, so z. B. von Siemens, Hunt, Westman und anderen. Die Erfolge sind aber nicht derart, dass man annehmen dürfte, es werde gelingen, dem abgestorbenen Verfahren neues Leben einzuhauchen. Die Bestrebungen der jüngsten Verbesserer gehen auch, ausgenommen des erstgenannten, nicht dahin, zum Gebrauch fertiges Eisen herzustellen, sondern nur auf die Gewinnung eines Rohmaterials, welches geeignet ist, den Schrott für den Martinprocess zu ersetzen. Wir versagen es uns deshalb, auf die Darstellung dieser neueren Verfahren näher einzugehen, und wollen nur eine kurze Beschreibung der alten Ausführungsweise geben.

Das Rennen erfolgte in Europa theils in Feuern (Luppenfrischarbeit), theils in Schachtöfen (Stückofenwirthschaft). Beide Verfahren haben das gemein, dass sie nur mit sehr reinen und reichen, leicht reducirbaren Erzen, meist mit Brauneisensteinen, und unter sehr hohem Brennstoffaufwand ausgeführt werden können; dabei ist der Eisenverlust durch Verschlacken ausserordentlich hoch, aber nicht wegen mangelhafter Arbeit, sondern nothwendigerweise, da der Process nur mit leichtschmelzbaren und an Eisenoxyduloxyd reichen Schlacken ein brauchbares, dann aber auch sehr reines Erzeugniss geben konnte.

Die Temperatur stieg in den kleinen Schmelzapparaten nicht hoch genug, um auch verunreinigende Bestandtheile, wie Silicium und Mangan zu reduciren. Phosphor und Schwefel wurden aber während der langen Dauer des Processes wieder abgeschieden.

In den am längsten in Gebrauch gebliebenen katalonischen Rennfeuern wurde die Holzkohle vor der Formwand, das Erz getrennt davon an dem Gichtzacken (der Vorderwand) aufgehäuft und das Ganze, ausgenommen die vordere Böschung des Erzhaufens, mit feuchter Kohlenlösche dicht bedeckt. Den Wind lieferten Wassertrommelgebläse oder Bälge. Das Kohlenoxyd konnte nun nicht anders als durch das Erz ins Freie gelangen, reducirte dieses, und das Metall schmolz nach genügender Aufnahme von Kohlenstoff vor der Form nieder. Unter der Einwirkung des unausgesetzt auf das Metall gerichteten Windstromes und der garen Schlacke entkohlte das Eisen wieder und der nach Beendigung der Arbeit vom Boden losgebrochene runde Klumpen (Deul, Luppe) bestand aus zähem, freilich oft recht ungleichartigem Eisen, das man während der nächsten Hitze ausreckte.

Durch Erhöhung der Wände des Feuers erhielt man die Stück- oder Wolfsöfen, die Vorläufer der Hochöfen, welche sich in einzelnen Exemplaren bis weit in dieses Jahrhundert hinein in der Gegend von Schmalkalden erhalten haben. In ihnen gichtete man schon Brennstoff und Erz in abwechselnden Schichten auf; während der Abwärtsbewegung wurde letzteres reducirt und gekohlt, im Herd vor der Form aber wieder entkohlt. Hatte der Eisenklumpen, Stück oder Wolf genannt, eine gewisse Grösse erreicht, so blies man den

Ofen nieder, brach ihn auf und zog das Stück heraus, um es unter Hämmern weiter zu verarbeiten. Stieg das Verhältniss zwischen Brennstoff und Erz unabsichtlich zu hoch, so erhielt man auch in diesen kleinen, 3—5 m hohen Oefen zuweilen Roheisen. Jede Vergrösserung der Maasse, besonders der Höhe, verlängerte die Berührung von reducirtem Eisen und Kohlen so sehr, dass vollständige Kohlung, und in Folge dessen Schmelzung, Roheisenbildung, eintrat. Man konnte in denselben Oefen abwechselnd schmiedbares und Roheisen darstellen; nur musste man im ersten Falle für beständigen Abfluss der Schlacke sorgen, damit das Eisen der Einwirkung des Windes ausgesetzt blieb, im zweiten aber soviel Schlacke im Ofen halten, dass sie dem Metalle Schutz vor dem Sauerstoff gewährte.

Die mittelbare Darstellung aus Roheisen.

Die Umwandlung des Roheisens in schmiedbares Eisen wird Frischen genannt. Das Wesen des Processes besteht in der Abscheidung der Nebenbestandtheile, in der Reinigung des Metalles von den die Eigenschaften des reinen Eisens ändernden Stoffen durch Oxydation derselben. Je nach dem zur Verwendung gelangenden Oxydationsmittel unterscheidet man Luftfrischen und Erzfrischen; zwar ist auch die Verwendung anderer oxydirender Stoffe versucht worden, aber ohne nachhaltigen Erfolg. Im grössten Massstabe bedient man sich der atmosphärischen Luft, in vergleichsweise untergeordnetem Maasse der Eisenerze. Die Reihenfolge der Oxydation entspricht im allgemeinen der Verbrennungswärme der einzelnen Elemente, doch erleidet sie Ausnahmen, die einestheils von der Entzündungstemperatur, anderntheils von der Zusammensetzung der entstehenden Schlacke abhängen. Stets macht das Silicium den Anfang; gleichzeitig mit ihm, aber in geringerem Maasse, oxydiren auch Mangan und Eisen; der Kohlenstoff folgt nach, da hier nur die Verbrennungswärme zu Kohlenoxyd, welche weit niedriger ist als die des Siliciums, in Betracht kommt. Erst nachdem dieses vollständig oxydirt und die Schlacke durch Aufnahme von Metalloxyden basisch geworden ist, kommt auch der Phosphor an die Reihe. Schwefel, welcher ein flüchtiges, also nicht in die Schlacke eingehendes Oxyd bildet, verbrennt während der ganzen Dauer des Frischens.

Der Verlauf des Processes zerfällt in drei scharf voneinander unterscheidbare Abschnitte, die von Alters her mit besonderen Namen belegt worden sind. Der erste, das Feinen genannt, umfasst die Oxydation des Siliciums zu Kieselsäure, des grössten Theils von Mangan und einer, je nach dem Gehalt des Rohstoffes an letzterem, verschieden grossen Menge Eisen, sowie die Bildung einer sauren Schlacke von der Zusammensetzung eines Bi- bis Trisilikates. Das graue Roheisen wird dadurch in weisses übergeführt. Während des zweiten Abschnittes, dem Rohfrischen, schreitet die Oxydation der Metalle weiter fort, wodurch die Schlacke zunächst in ein Singulosilikat übergeht und dann durch Lösen von Eisenoxyduloxyd basisch wird. In diesen Abschnitt fällt die Oxydation der grössten Menge Kohlenstoff; sie erfolgt entweder unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft, oder mittelbar durch den Sauerstoff des in der Schlacke

gelösten Oxyduloxydes. Ob der eine oder der andere Vorgang sich vollzieht, hängt von der Temperatur ab. Während am Schlusse der Feinperiode die Zusammensetzung des Rohstoffes die des weissen Roheisens ist, besitzt er am Ende der zweiten die des Stahles. Der dritte Abschnitt endlich, Garfrischen genannt, besteht in der Oxydation des Restes von Kohlenstoff, also in der Umwandlung des Stahles in Schmiedeeisen, entweder ebenfalls durch Luftsauerstoff oder durch den der Schlacke.

I. Das Herdfrischen.

Die älteste und bis Ende des vorigen Jahrhunderts einzige Frischvorrichtung ist der Frischherd oder das Frischfeuer, eine flache, an den vier Seiten mit eisernen Platten (Zacken) eingefasste Grube, über deren eine Wand, den Formzacken, hinweg die schräg nach unten gerichtete Form ragt. Der Herdfrischprocess hat sich in den verschiedenen eisenerzeugenden Gegenden in sehr mannigfacher Weise entwickelt, so dass man eine grosse Zahl von Frischmethoden unterscheidet, welche sowohl im Bau des Feuers, als in der Art des Rohmaterials und des Arbeitsverfahrens voneinander abweichen.

Die drei oben geschilderten Abschnitte des Processes werden beim Herdfrischen in drei vollkommen voneinander gesonderten Absätzen ausgeführt. Benutzt man graues Roheisen und arbeitet auf Schmiedeeisen, so muss das Metall dreimal vor der Form niedergeschmolzen werden. Kommt weisses Roheisen zur Verwendung, so fällt das Feinen weg und es genügen zwei Schmelzungen; ja ein kohlenstoffarmes, stahlähnliches Rohmaterial ergiebt schon durch einmaliges Schmelzen das gewünschte Erzeugniss.

Arbeitet man auf Stahl, so fällt das Garfrischen weg, und man kommt auch bei grauem Roheisen mit zweimaligem Schmelzen aus, während weisses Roheisen nur eine Schmelzung erfordert. Nach der Zahl der Schmelzungen unterscheidet man somit Dreimal-, Zweimal- und Einmalschmelzerei.

Es erscheint nicht angezeigt, der Beschreibung aller Abarten dieses Processes, der heute nur noch in wenigen holzreichen Gegenden, wie Steiermark, Kärnten und Schweden, in grösserem Massstabe betrieben wird, einen breiten Raum zu widmen; es genügt vielmehr an einem Beispiele den Verlauf der Arbeit kennen zu lernen, und wir wählen hierfür das Verfahren, wie es im Bergischen und in der Mark zur Erzeugung von Rohstahl üblich war bezw. ist. Die Zahl der Frischfeuer beträgt freilich heute im rheinisch-westfälischen Industriebezirke nur noch etwa vier, und auch deren Lebensjahre dürften gezählt sein.

Das in Fig. 35 abgebildete Frischfeuer zur Rohstahlerzeugung hat einen Boden aus Eisen, zwischen den theils senkrecht, theils geneigt stehenden Zacken 0,9 m Länge, 0,86 m Breite und ist am Gichtzacken 0,13 m, am Formzacken 0,16 m tief. Die linke Wand, der Gichtzacken (so genannt, weil an ihr das Roheisen in den Herd geschoben wird) ist aus dem Feuer, der gegenüberliegende Formzacken 8—12° in das Feuer geneigt; der Hinterzacken und der Schlackenzacken, durch welchen die Schlacke abgestochen wird, stehen senkrecht. Auf den Hinterzacken ist noch eine Platte,

der Aschenzacken, aufgesetzt, welche die von dem Gasstrom mit fortgerissene Flugasche am Zurückfallen in das Feuer verhindert. Das Ganze ist überwölbt, um die Wärme gut zusammenzuhalten, und besitzt einen Abzug nach dem Schornstein. Der Wind wird von

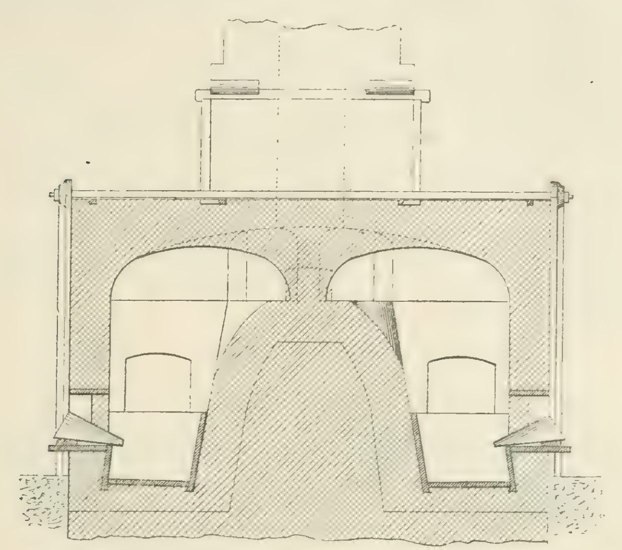


Fig. 35. Frischfeuer. Senkrechter Durchschnitt.

Balgengebläsen geliefert und von zwei Düsen durch die mit 10 bis 12° Stechen 0,10 m ins Feuer ragende Form zugeführt.

Der Einsatz besteht aus 200 kg Rohstahleisen und 50—60 kg Stahl- oder Feineisenschrott. Für die besten Sorten benutzt man Siegener oder schwedisches Holzkohleneisen, für geringe Siegener Koksspiegeleisen. Das Einschmelzen erfolgt in sieben Posten von je 30 kg; der erste Satz wird unmittelbar nach dem Füllen des Feuers mit Kohlen in die Mitte derselben gelegt; die übrigen lässt man, nachdem sie auf der an den Gichtzacken anstossenden Platte von den abziehenden Feuergasen auf Rothglut erhitzt sind, dicht vor der Mitte des Hinterzackens ins Feuer fallen. Ist der erste Satz eingeschmolzen, so rührt man Garschlacke (an Eisenoxyduloxyd reiche Schlacke) in das Bad, bis die Masse breiartig geworden ist, und schmilzt nun den zweiten Posten ein, welcher das am Boden befindliche teigige Eisen wieder aufnimmt. Nach dem dritten Satz, welcher den letzten Schlackenzusatz erhält, wird die Masse nicht mehr vollkommen flüssig, sondern bildet einen Kuchen am Boden, der sich durch den Hinzutritt jedes neuen Satzes vergrössert. Um die Ansammlung zu grosser Mengen Schlacke und damit zu weit gehende Einwirkung derselben auf das Erzeugniss zu hindern, wird diese von jetzt ab nach jedem Einschmelzen abgestochen. Mit und nach den letzten drei Sätzen wird auch der Schrott eingeschmolzen. Ist die Masse gar, was man an der hellen Farbe der Schlackenansätze (Frischvögel) erkennt, welche die als Werkzeug dienende Brechstange überziehen, so werden alle losen Stahlbrocken noch unter den Kohlen möglichst mit dem

Schrei, d. i. der Name der Luppe beim Stahlfrischen, vereinigt und dieser selbst wird durch Drücken mit der Brechstange möglichst gleichmässig verdichtet und gerundet. Dann zieht man die Kohlen aus dem Feuer, lässt den Schrei etwas abkühlen und hebt ihn mit Brechstangen aus der Grube, um ihn unter einem Schwanzhammer in sieben Schirbel zu zerschroten, welche während der nächsten Hitze im Feuer selbst ausgeheizt und unter einem leichten, schnell gehenden Schwanzhammer (bis 400 Schläge in der Minute) zu 50 mm starken Quadratstäben ausgereckt werden. Die Dauer einer Hitze ist 6—7 Stunden. Der Abbrand beträgt 25—30 Proc., der Verbrauch an Buchen- oder Birkenkohle 2,4 bis 2,5 t auf 1 t Stahl. Für die Bedienung eines Feuers sind drei Mann, ein Meister und zwei Gehilfen, erforderlich.

Versuche, reinen Flussstahlschrott zuzusetzen, haben den gewünschten Erfolg nicht gehabt; das Erzeugniss ist für feine Schneidwaaren nicht zäh genug.

II. Das Flammofenfrischen oder Puddeln.

Die Uebertragung des Frischprocesses aus dem Frischfeuer auf den Herd eines Flammofens verdanken wir dem Engländer Henry Cort (1784). Sein Ofen besass einen ebenen, aus Quarz gestampften Herdboden, welcher, wie noch heute, durch eine seitlich liegende Feuerung beheizt wurde. In Folge der Aufsaugung der gebildeten Schlacke durch das Herdmaterial und die Lösung von Kieselsäure aus demselben war die Entstehung basischer, an Eisenoxydoxydul reicher Schlacke und dadurch auch deren Mitwirkung bei der Oxydation verhindert, so dass die atmosphärische Luft allein das Frischen besorgen musste, woraus nicht nur längere Dauer des Processes, sondern auch höherer Abbrand an Eisen folgte. Da ferner in Folge Aufsaugung des grössten Theiles der Schlacke das Metall auf dem Herde ziemlich trocken lag (Trockenpuddeln), so blieben beträchtlichere Mengen von ungeschmolzenem Oxyduloxyd zwischen den Eisenkrystallen eingeschlossen und konnten auch durch nachfolgende mechanische Bearbeitung nicht genügend entfernt werden, was geringere Güte des Erzeugnisses zur Folge hatte. Der Sandherd wurde zwar 1878 von Rogers durch einen solchen aus Eisenplatten ersetzt, doch waren damit, da die Unterlage mit in den Process hineingezogen wurde, die erwähnten Uebelstände noch nicht beseitigt. Das geschah erst mit der Einführung des Schlackenherdes durch Hall, welcher gestattete, eine genügend grosse Menge flüssiger, basischer Schlacke im Arbeitsraume zu halten. Erst von da an fand der wesentlich verbesserte Process des Nass- oder Schlackenpuddelns allgemein Eingang. Doch war er auf die Erzeugung weichen, sehnigen Schmiedeeisens beschränkt, da das Stahlpuddeln erst weit später erfunden wurde (s. o. S. 44).

a. **Der Puddelofen** (Fig. 36 u. 37) besteht aus einer Planrostfeuerung und einem pfannenförmigen Herd, welcher von ersterer durch die Feuerbrücke geschieden ist. Die Sohle des Herdes bildet eine aus mehreren Stücken zusammengesetzte und von Pfeilern oder eisernen Balken getragene, im Uebrigen aber behufs Abkühlung der Luft zugängliche Herdplatte; auf dieser liegt das der Form des Herdes

entsprechend gekrümmte, meist in zwei oder drei Theilen gegossene hohle Herdeisen. Es umschliesst den Herd vollständig, mit Ausnahme des von der Einsatzthüre eingenommenen Stückes. Die Feuerbrücke und die ihr gegenüberliegende Fuchsbrücke sind gerade und parallel, die Rückwand nach einem Kreisbogen gekrümmt, dessen Mittelpunkt in der Mitte der Arbeitsthür liegt. Die vorderen Wangen

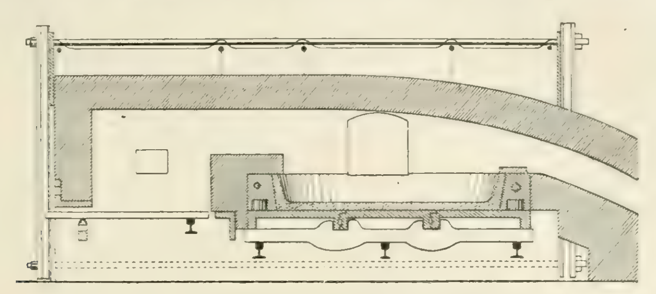


Fig. 36. Puddelofen. Senkrechter Längsschnitt.

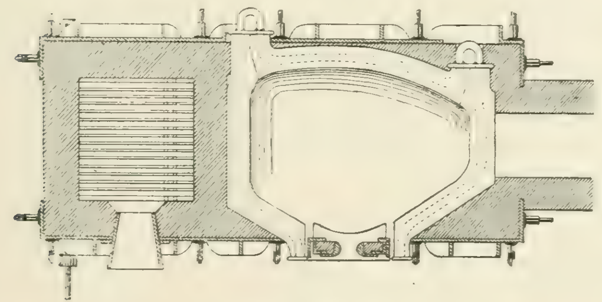


Fig. 37. Puddelofen. Wagerechter Schnitt.

des Herdeisens sind ebenfalls gerade und von der Einsatzthür aus unter einem solchen Winkel nach den Brücken hin gerichtet, dass nicht für den Arbeiter unzugängliche Winkel entstehen. Die Strecke zwischen Arbeitsthür und Fuchs wird von der durch erstere eingesaugten kalten Luft abgekühlt, und zwar um so stärker, je steiler die Wange gegen die Vorderwand steht. Diesen Uebelstand verhindert man durch Hinlenken der Feuergase auf die kältere Stelle, entweder indem man der Längsaxe des Innenraums eine Neigung nach vorn giebt (sie also nicht parallel zur Mittelaxe der Ummantelung legt), oder die Mitte des Fuchses gegen die Mitte der Feuerbrücke um 80 bis 100 mm nach vorne rückt. In die nach der Feuerbrücke hin gerichtete Wange des Herdeisens tritt Kühlwasser ein; durch die andere fliesst es aus. Die Feuerung wird von einem Schürloch ohne Thür aus beschickt; den Verschluss bildet man durch Kohlen. Auf dem Herdeisen erheben sich die Wände des Ofens; ein Gewölbe mit geringer Neigung nach dem Fuchs hin überspannt Feuerung und Herd. In der Vorderwand ist die Einsatzöffnung ausgespart und zum Verschluss derselben an einem Hebel die gusseiserne, gewöhnlich an der Innenseite mit feuerfesten Steinen ausgesetzte Thür aufgehängt. Um den Puddler vor der strahlenden Wärme zu schützen,

macht man diese Thür neuerdings an einzelnen Orten hohl und lässt sie von Kühlwasser durchfliessen. An ihrer Unterseite, unmittelbar über der Arbeitsschwelle (Schaffplatte), hat sie eine kleine Oeffnung, die Arbeitsthür, durch welche die Werkzeuge eingeführt werden. Unter der Schaffplatte liegt der Schlackenstich. Manche Oefen haben hinter dem Fuchs, welcher gewöhnlich nach dem Schornstein hin stark abfällt, um der im Verlauf des Processes etwa über die Fuchsbrücke fliessenden Schlacke den Abfluss zu gestatten, einen zweiten kleineren Herd zum Vorwärmen des Einsatzes. Die Maasse des Puddelofens richten sich theils nach der Grösse des Einsatzes, theils nach der Art des herzustellenden Eisens. In Westfalen sind folgende Maasse üblich:

Oefen für sehniges Eisen erhalten bei einem Einsatz von 300 kg im Herd 1,9 m Länge und 1,40 m Tiefe; der Rost ist 0,94 × 0,84 m, das Flammloch über der Feuerbrücke 0,94 × 0,28 m = $^1/_3$ der Rostfläche, der Fuchs 0,40 × 0,32 = $^1/_6$ der Rostfläche. Die freie Rostfläche beträgt 0,40 der ganzen.

Das Ofengewölbe liegt in der Mitte der Einsatzthür 0,67 m, an der Hinterwand 0,60 m über der Herdsohle. Der Fuchs erweitert sich nach dem Schornstein bezw. nach dem mittels der abziehenden Gase zu beheizenden Dampfkessel hin auf das Anderthalbfache seines Anfangsquerschnittes und steigt, z. B. bei Oefen mit Vorwärmherd, um $^1/_6$ bis $^1/_3$ der Länge an (fliegender Fuchs); ist er abwärts gerichtet, so hat er an der tiefsten Stelle eine Oeffnung für den Abfluss über die Fuchsbrücke getretener Schlacke. Die Fuchs- und die Feuerbrücke werden durch Bedecken des Herdeisens mit feuerfesten Steinen erhöht und zwar letztere 0,1 m mehr als erstere. Von der Höhe der Feuerbrücke über der Herdsohle hängt der Grad der Erhitzung und Oxydation des Metallbades wesentlich ab; sie darf deshalb 0,38 bis 0,40 m in der Regel nicht überschreiten. Die Maasse der Oefen für gewöhnliches Stabeisen wechseln sehr, da auch der Einsatz sehr verschieden gross ist; man geht mit letzterem bis auf 400 kg in einfachen, auf 800 kg in Doppelöfen mit zwei Arbeitsstellen, je eine an jeder Längsseite. Letztere haben gewöhnlich nur einen grossen Herd, doch baut man auch solche mit zwei, allerdings nicht vollständig von einander geschiedenen Herden. In der Mitte der Herdlänge tritt das Herdeisen nach der Mitte zu vor, so dass dort eine Verengung entsteht. Dann liegen die Einsatzthüren nicht einander gegenüber, sondern sind derart versetzt, dass die auf der Vorderseite für den der Fuchsbrücke zunächst gelegenen bestimmt ist. In jüngster Zeit sind sogar vierfache Oefen mit zwei grossen Herden und zwei Einsatzthüren an jeder Seite erbaut worden.

Die oben angegebenen Maasse gelten für Oefen zur Erzeugung von Handelseisenqualität. Für kohlenstoffreichere Erzeugnisse macht man, der besseren Verarbeitung leichterer Einsätze wegen, die Abmessungen des Herdes kleiner, die des Rostes für Stahlöfen aber grösser.

Oefen für Drahteisen (Feinkorn) haben z. B. bei Einsätzen von 250 kg nur 1,7 m Länge, 1,33 m Tiefe und Roste von 0,94 × 0,78 m.

Oefen zur Stahlerzeugung besetzt man höchstens mit 225 kg, macht sie 1,70 m lang, 1,30 m tief und giebt ihnen Roste von 0,94 × 0,90 m.

Die Vorzüge der Doppelöfen sind Ersparniss an Brennstoff bei gleichzeitiger Vergrösserung der Leistung.

In den meisten Fällen besitzen die Puddelöfen Planrostfeuerung (wie die abgebildete) mit einer Schütthöhe von 0,46 bis 0,48 m und werden häufig mit Unterwind betrieben. Für feinkörniges Brennmaterial wendet man besser Treppenroste an, deren Schüröffnung sich dann an der Kopfseite des Ofens befindet.

Wo man nicht über gute Gasflammkohlen verfügt, sondern sich mit geringwerthigerem Brennmaterial, wie Braunkohlen oder gar Torf, begnügen muss, hat man seit langer Zeit schon Gasfeuerung angewendet, da anders die erforderliche Temperatur nicht erreicht wird. Aber auch dort, wo gute Steinkohlen gebrannt werden, drängt die Nothwendigkeit, billiger zu arbeiten, mehr und mehr zur Einführung von Gasöfen.

Als Beispiel eines solchen sei der Puddelofen von Springer angeführt (neueste Bauart auf Königin Marienhütte in Sachsen), der in Fig. 38—40 abgebildet ist. Es ist ein vierfacher Ofen mit zwei Herden von je 2 m Länge und 2,160 m Tiefe, mit Siemens'schen Wärmespeichern versehen und wird mit Gasen aus böhmischen Braunkohlen betrieben. Der Einsatz beträgt 650 kg. Da die Abhitze hier in den Wärmespeichern ausgenützt wird, entfällt natürlich die Dampferzeugung.

b. Das Roheisen. Obwohl sich selbstverständlich aus jedem Roheisen durch Puddeln schmiedbares Eisen erzeugen lässt, so sieht man doch von sehr unreinen Sorten oder solchen, deren Gehalt an Nicht-Eisen sehr hoch ist, möglichst ab, von den ersteren wegen der geringen Güte des Erzeugnisses, von den letzteren im Interesse grösserer Erzeugung, geringeren Brennstoffaufwandes und niedrigeren Abbrandes.

Wenn auch Phosphor durch basische Schlacke und langdauernde Einwirkung derselben in grossen Mengen entfernt werden kann, ist der im schmiedbaren Eisen verbleibende Rest doch noch zu gross, um es als wirkliches Qualitätseisen gelten zu lassen. Handelt es sich um Herstellung guter sehniger Erzeugnisse, wie Anker- und Nieteisen, so wählt man Roheisensorten mit etwa $^1/_2$—1 Proc. Phosphorgehalt, für Handelseisen aber findet auch aus Schlacken erblasenes, Ilseder oder Luxemburger Roheisen mit 2 Proc. und mehr Phosphor Anwendung. Kohlenstoffreichere (körnige) Erzeugnisse, wie Feinkorneisen und Stahl erfordern, da sie selbst erheblich reiner sein müssen, als vieles sehnige Eisen, und weil sie mit weniger basischer Schlacke gepuddelt werden, phosphorarmes Roheisen. Desgleichen soll das Roheisen arm an Schwefel sein, dessen Oxydation zwar mit der Dauer der Arbeit vollständiger wird, aber auch schon in sehr geringen Mengen das Erzeugniss stark rothbrüchig macht. Was nun den Gehalt an Silicium, Mangan und Kohlenstoff anlangt, so hängt von dessen Höhe die Dauer des Processes ab; besonders erstere beiden verzögern durch Bildung saurer bezw. eisenärmerer Schlacke die Entkohlung. Aus mattem kohlenstoff- und manganarmem, also rasch garendem Weisseisen ist Schmiedeeisen in der kürzesten Zeit mit dem geringsten Abbrand, also am billigsten herzustellen. Weissstrahliges und spiegeliges Eisen, sowie Graueisen erfordern länger dauernde Oxydation und werden desshalb rohschmelzig genannt.

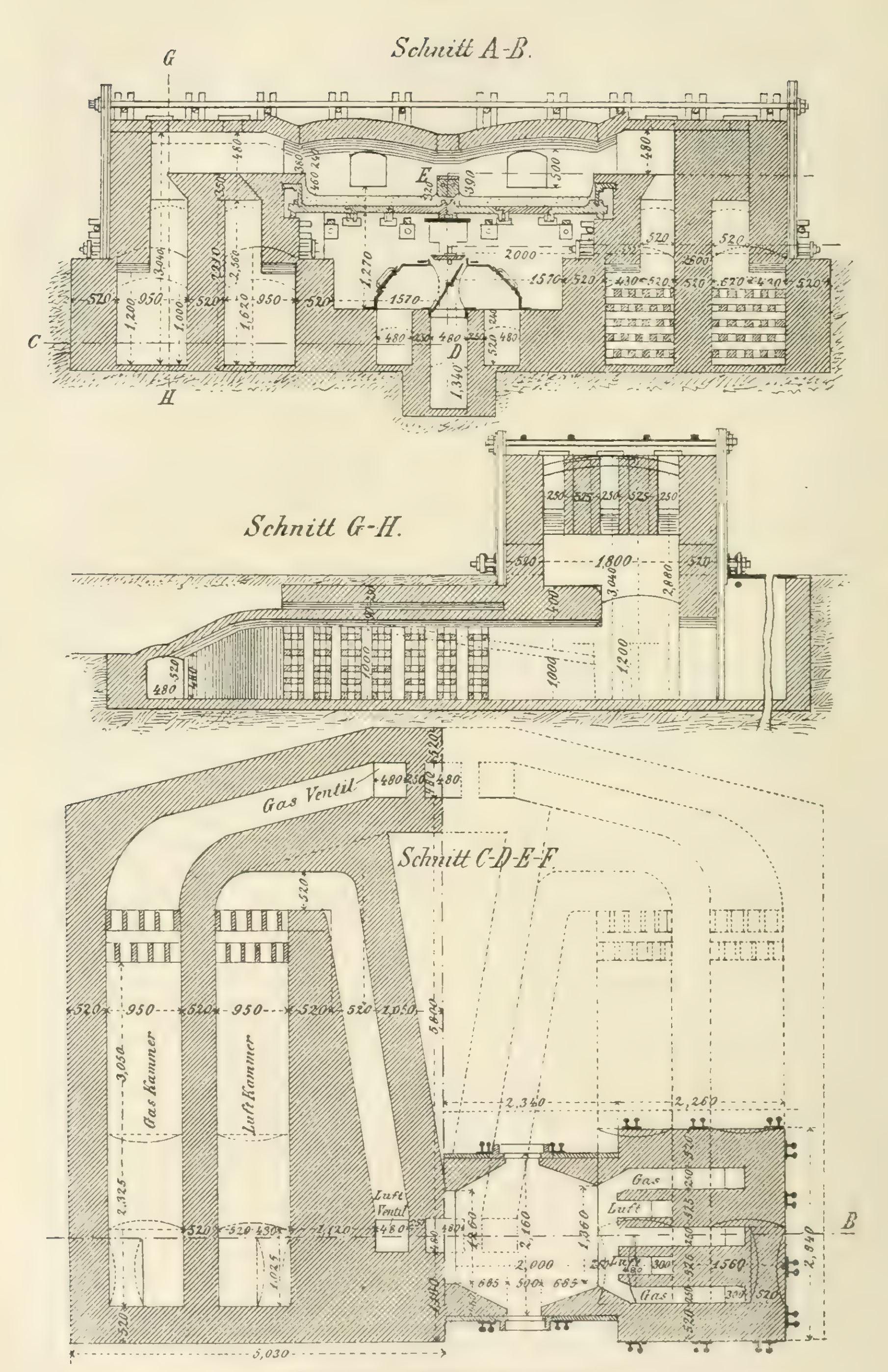


Fig. 38—40. Puddelofen von Springer.

Zum Verpuddeln auf sehniges Eisen dient heute überall, wo Weisseisen leicht erzeugt werden kann, ein möglichst garschmelziges Roheisen. In Gegenden, deren Erze wegen Mangel an Mangan nicht gut auf Weisseisen verhüttet werden können, wie z. B. in Oberschlesien und England, ist noch jetzt z. Th. das Verpuddeln von Graueisen üblich, oder man lässt dem Puddelprocess das Feinen, d. h. die Umwandelung von grauem Roheisen in weisses durch Entsilicirung, vorausgehen. Man bedient sich dazu der Feinfeuer, in welchen Masseln mit Koks vor den Formen oxydirend niedergeschmolzen werden. Die Verwendung grauen Eisens ist jedoch vielerorts beibehalten worden, weil auch weniger geübte Puddler im Stande sind, wegen des langsameren Vorschreitens der Entkohlung, ein brauchbares Schmiedeeisen daraus zu erzeugen. Beabsichtigt man Qualitätseisen zu erzielen, so wird weniger rasch garendes, strahliges Roheisen verwendet. Feinkorn erzeugt man aus strahligem und grauem, Puddelstahl aus Gemischen von sehr reinem spiegeligen mit grauem Roheisen.

c. Ausführung des Puddelprocesses. Die erste Arbeit des Puddlers ist die Herstellung des Schlackenherdes. Er bestreicht die Herdeisen und die Herdplatte mit Thonbrei, lässt denselben antrocknen, trägt die in nussgrosse Stücke zerschlagene gare Puddelschlacke ein und bringt sie bei starker Hitze völlig in Fluss. Die etwa 75 mm dicke Schicht wird hierauf durch Zusatz von sehr strengflüssigen oxydreichen Substanzen, wie Hammerschlag, Walzsinter, Hammer- und Schweissschlacke, sowie von Eisendrehspänen und kleinem Schrott, die rasch oxydiren, verdickt, strengflüssiger gemacht und abermals eingeschmolzen. Sie erreicht nur noch teigigen, nicht flüssigen Zustand. Den Herdrand besetzt der Puddler rundum mit Stücken von Roteisenstein oder Rohschlacke und bildet dann mit dem Rührhaken die Muldengestalt des Herdes aus, indem er mit der teigigen Masse die Fugen zwischen den Steinen sowie zwischen diesen und der Sohle ausstreicht. Nach dem Erstarren muss der Herd eine ganz glatte Oberfläche besitzen, auf welcher man jedes festhaftende Eisenstückchen fühlt.

1. Puddeln auf Sehne. In den so vorbereiteten, auf Glühhitze gebrachten Ofen wirft man vorerst etwa 50 kg Garschlacke und setzt in der Mitte des Herdes die Eisenstücke von 10—20 kg Gewicht zu einem Haufen auf. Hat der Ofen einen Vorherd, so ist das Eisen schon in der Mitte der vorigen Hitze in ihn eingesezt worden, und man braucht nur die bereits glühenden Stücke mittels der Spitze (eine etwa 50 mm starke, vorn zugeschärfte und 2—2,5 m lange Eisenstange) über die Zwischenbrücke zu werfen. Das Einschmelzen erfolgt jetzt bei starker Hitze binnen 25—30 Minuten unter möglichstem Abschluss der Luft. Die Einsatzthür ist geschlossen und vor die Arbeitsthür ein Blech gesetzt; auf der Schaffplatte vertheilt man feine Kohlen, die bald ins Glühen geraten und so das Eindringen von Sauerstoff verhindern. Nach einiger Zeit wird das Eisen aufgestochen, d. h. es werden die von der Schlacke bedeckten, noch ungeschmolzenen Theile mit der Spitze emporgehoben, umgewendet und wieder aufgehäuft, so dass sie ebenfalls schmelzen. Besteht der Einsatz aus grauem Eisen, so oxydirt schon während des Einschmelzens der grösste Theil des Siliciums und nach dem Schmelzen hat man weisses Roh-

eisen im Herde; das Eisen ist gefeint worden. Die Kieselsäure hat die Schlacke in ein Singulosilikat verwandelt. Wenn siliciumarmes Weisseisen eingesetzt wurde, so beginnt schon während des Einschmelzens die Entkohlung. Nachdem jetzt das Bad durch Erniedrigung der Temperatur bezw. durch Zusatz weiterer Garschlacke etwas verdickt ist, beginnt das Rühren mit einem eisernen, ebenfalls etwa 2½ m langen Haken, den man durch die Arbeitsthür einführt und, am Fuchs beginnend, strahlenförmig zwischen jener und den Herdwänden hin und zurückzieht. Ist der Haken hellglühend und weich geworden, so kühlt man ihn in einem neben dem Ofen stehenden Wasserkasten ab, und der zweite Puddler setzt die Arbeit mit einem anderen Haken fort. Mit dem Rühren bezweckt man das von der Schlacke bedeckte Metall mit den Feuergasen in Berührung zu bringen und so die Oxydation der fremden Bestandtheile einzuleiten. Dies gelingt umso besser, je zähflüssiger die Schlacke ist, und eben deshalb kühlt man sie nach dem Einschmelzen ab. Die Hauptwirkung fällt aber dem sich immer neubildenden und in der Schlacke auflösenden Eisenoxyduloxyd zu, welches das Mangan und den Kohlenstoff oxydirt, selbst aber zu Oxydul, ja zu Metall reducirt wird. Die Oxydation des Kohlenstoffes macht sich durch die Entwickelung von Kohlenoxyd, welches beim Austritt aus dem Bad mit blauer Flamme verbrennt, bemerklich. Das Bad wirft zuerst einzelne Blasen; nach und nach wird aber die Gasentwicklung so stark, dass es aufschäumt, kocht, und ein Theil der Schlacke über die Schaffplatte bezw. über die Fuchsbrücke aus dem Ofen fliesst. Allmählich erscheinen in der Masse hell glänzende Punkte, Krystalle von schmiedbarem Eisen, das in der niedrigen Temperatur des Puddelofens nicht flüssig bleiben kann. Sie vermehren sich rasch, schweissen aneinander, bilden blumenkohlähnliche Gestalten und erfüllen endlich den ganzen Herd, so dass das Rühren zuerst erschwert, schliesslich verhindert wird. Während der Rührperiode, welche bei rohschmelzigem Eisen das Ziehen von drei bis vier, bei rasch garendem oft nur eines Hakens erfordert, hat das Eisen etwa die Zusammensetzung des Stahles angenommen. Mangan- und hoher Kohlenstoffgehalt verlängern die Rührperiode, ersterer, weil manganreiche Schlacke sehr dünnflüssig ist, in den durch den Haken erzeugten Furchen sofort wieder zusammenfliesst und so das Metall dem Einflusse des Sauerstoffes entzieht, letzterer, weil er das Bedürfniss nach Sauerstoff erhöht. Zur Beschleunigung der Oxydation dienen die obenerwähnten Zusätze von Garschlacke, Hammerschlag oder Walzsinter. Solange die Schlacke ausreichend basisch ist, wird auch während des Rührens Phosphor verschlackt; jede Verminderung der Basicität giebt aber Anlass zur Rückführung desselben in das Eisen. Die Rührperiode entspricht dem Rohfrischen.

Es folgt nun der dritte Abschnitt des Processes, das Garfrischen, durch Aufbrechen und Umsetzen des Eisens. Man bricht mit der Spitze die teigige Masse stückweise vom Herde ab, häuft sie an der Fuchsbrücke auf und wendet sie dabei so, dass die bisher unter der Schlacke befindlichen Theile an die Oberfläche zu liegen kommen, wo sie der Oxydation durch die Feuergase ausgesetzt sind. Dann bricht man abermals Stücke von dem zusammengeschweissten Haufen ab, transportirt sie nach der Feuerbrücke und

häuft sie dort wieder auf. Beim Verpuddeln vom Weisseisen genügt einmaliges Umsetzen.

Jetzt formt der erste Puddler aus dem Eisen nach und nach 4—6 Bälle, Luppen, rollt sie dabei auf dem Herde hin und her, um ihnen möglichst Kugelgestalt zu geben und alle etwa unter der Schlacke zurückgebliebenen Eisentheile anzuschweissen und setzt sie dann an der Hinterwand des Ofens auf, wo aus ihnen während einiger Minuten bei sehr hoher Temperatur die dünnflüssige, phosphorreiche Schlacke aussaigert. Der Puddler nimmt diese Luppen möglichst bald (denn jede Verzögerung verursacht höheren Eisenabbrand) mittels einer Zange aus dem Ofen heraus und fährt sie einzeln nach dem Dampfhammer, der sie zunächst durch schwache Schläge zusammenschweisst und dann durch kräftige Schläge möglichst weit von der eingeschlossenen, noch immer entkohlend auf das Eisen einwirkenden Schlacke befreit. Die Luppe erhält dabei die Gestalt eines kurzen Cylinders und wird noch in derselben Hitze zwischen Walzen zu Stäben von rechteckigem Querschnitt, den Rohschienen, ausgestreckt.

Wiederholte Versuche, flüssiges Roheisen in den Puddelofen einzutragen, um damit Brennstoff zu ersparen, haben günstige Ergebnisse nicht gehabt. Was man am Einschmelzen ersparte, wurde während der längeren Dauer der Rührperiode wieder verbraucht. Die Doppelöfen werden bisher nur zur Erzeugung gewöhnlicher Eisensorten angewendet, da mit der Grösse der Einsätze auch die Schwierigkeit der Erzielung eines gleichmässig entkohlten Materials wächst.

Die Anzahl der Hitzen in der Schicht beträgt 7—8 in gewöhnlichen Oefen mit Rostfeuerung, in den österreichischen Alpenländern mit reinem, raschgarendem Weisseisen 10—13, im Springerofen sogar 14 von 650 kg Einsatz. Der Verlust an Abbrand ist bei grauem Eisen bis 18 Proc., bei weissem 6—8 Proc. und in den neueren Gasöfen gar nur 2 Proc. Der Kohlenverbrauch gewöhnlicher Oefen beträgt 820 bis 1300 kg auf eine Tonne Rohschienen, ist aber neuerdings im Springerofen auf 400—500 kg Braunkohlen herabgedrückt worden.

2. Puddeln auf Korn. Die Erzeugung kohlenstoffreicheren Eisens, mit infolgedessen körnigem Bruche (Feinkorneisen, Stahl), unterscheidet sich von dem Puddeln auf Sehne durch die Verwendung rohschmelzigen Eisens, rasches Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur, behufs Verhinderung der Oxydation von Silicium u. s. w. und Garen unter einer sehr dünnflüssigen, manganreichen Schlackendecke. Die schwach garende Schlacke erhält man durch Weglassen der Garschlacke vor dem Einsetzen, unter Umständen sogar durch Zusatz von Rohschlacke. Das Unterlassen der Abkühlung nach dem Einschmelzen und das Rühren in sehr hoher Temperatur verhindert die Bildung von Eisenkrystallen möglichst lange, so dass das Rühren sehr viel länger dauert als beim Puddeln auf Sehne. Dagegen fällt das Umsetzen zum grossen Theil oder ganz weg, und das Luppenmachen wird möglichst beschleunigt, sobald man fühlt, dass die Bildung der Stahlkrystalle über den ganzen Herd eingetreten ist. Die Temperatur darf natürlich nicht so hoch sein, wie beim Luppenmachen von sehnigem Eisen, einmal, weil das kohlenstoffreichere Erzeugniss einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, und dann, weil in sehr hoher Temperatur die Oxydation des Kohlenstoffs besonders rasch fortschreitet, das Eisen zu sehr

entkohlt wird. Aus demselben Grunde wird auch jede Stahlluppe einzeln gezogen, sobald sie fertig ist.

Das Puddeln auf Korn, vor allem auf Stahl, erfordert ungleich geübtere Puddler als die Arbeit auf sehniges Eisen. Um die Schwierigkeiten nicht noch zu erhöhen macht man die Einsätze leichter und wendet häufiger Gasfeuerung an, welche die Erzeugung einer reducirenden Flamme erleichtert. Der Kohlenverbrauch ist wesentlich höher als oben angegeben; er schwankt zwischen 1,2 und 2 t auf die Tonne Rohschienen, Knüppel oder Brammen bei einem Abbrand von 12—18 Proc. Vorwärmherde sind, wegen der in ihnen unvermeidlichen vorzeitigen Oxydation des Siliciums, ausgeschlossen; ebensowenig sind Doppelöfen mit ihren schweren Einsätzen in Gebrauch. In Oefen gewöhnlicher Grösse werden auf Feinkorneisen 6 bis 7, auf Stahl nur 5 Sätze in der Schicht verarbeitet.

Zur Bedienung eines Puddelofens gehören zwei Mann, sowie ein oft für mehrere Oefen bestimmter Hilfsarbeiter zum Herbeischaffen des Eisens und der Kohlen. Doppel- und vierfache Oefen haben entsprechend stärkere Besetzung.

3. Mechanisches Puddeln. Die Arbeit am Puddelofen ist äusserst anstrengend, weshalb man schon lange seine Absicht darauf gerichtet hat, die Handarbeit durch Maschinenarbeit zu ersetzen. Der Erfolg dieser Bemühungen ist aber nicht derart gewesen, dass die Handarbeit in erheblichem Umfange verdrängt worden wäre. Man hat zwar ganz brauchbare mechanische Rührvorrichtungen konstruirt (Witham, ferner Dumeny und Lemut, Kerpely jun.), aber das Aufbrechen, Umsetzen und Luppenmachen muss trotzdem mit der Hand vollzogen werden. Da nun bei der Darstellung des sehnigen Eisens gerade die Arbeit mit der Spitze am anstrengendsten, also der Nutzen mechanischer Rührer verhältnissmässig gering ist; da ferner die Stahlerzeugung zwar viel länger andauerndes Rühren mit dem Haken erfordert, die Geschicklichkeit des Puddlers aber in der Feinfühligkeit begründet ist, mit welcher er aus dem Widerstande des Bades gegen die Bewegung des Hakens den richtigen Zeitpunkt für den Beginn des Luppenmachens erkennt, ein mechanischer Puddler somit gänzlich ausgeschlossen ist, so ist die Anwendung der genannten Vorrichtungen sehr beschränkt geblieben.

Von anderen Seiten ist das Ziel des mechanischen Puddelns auf durchaus abweichende Weise erreicht worden. Man ersetzte das Rühren durch Drehung des Herdes und brachte den gesammten Inhalt zum Fliessen. Bei der unausgesetzten Veränderung der Oberfläche des Bades eilt das Eisen in Folge seines höheren Volumengewichtes im Fliessen der Schlacke voraus und kommt so mit den oxydirenden Feuergasen in Berührung. Pernot gab seinem Ofen einen tellerförmigen Herd, der, an einer schräg aufwärts gerichteten Achse sitzend, unter ein feststehendes, zwischen Feuerung und Fuchs gespanntes Gewölbe gefahren und unter diesem in Umdrehung versetzt wird. Danks dagegen benutzte einen Herd von Trommelform, der sich um seine horizontale Axe dreht und mit einer Grundfläche an die feststehende Feuerung, mit der anderen an den beweglich aufgehängten Fuchs stösst.

In beide Oefen wird flüssiges Roheisen in Mengen von 500

bezw. 960 kg eingesetzt und durch anhaltende Drehung mit Hülfe der in grosser Menge zugeschlagenen Garschlacke oder von reinen Eisenerzen nicht nur entkohlt, sondern auch zu einer einzigen kegel- bezw. walzenförmigen Luppe vereinigt, deren Reinigung von Schlacke und weitere Bearbeitung natürlich mit erheblich grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist als die kleiner Luppen. Von beiden Oefen hat nur der Danks'sche in Nordamerika und England mehrfache Anwendung gefunden. Die hohen Anlage- und Unterhaltungskosten, die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung der schweren Luppen und die Aussicht auf Verdrängung des Schweisseisens durch das Flusseisen haben aber trotz erheblicher Verminderung der Löhne, des Brennstoffaufwandes und des Abbrandes die allgemeine Einführung verhindert.

d. Die chemischen Vorgänge im Puddelofen sollen im Nachfolgenden an einem Beispiel, einer in Oberschlesien gepuddelten Hitze auf Feinkorneisen zur Drahterzeugung, dargestellt werden. Die Untersuchungen sind von Kollmann vorgenommen und beziehen sich auf die Verarbeitung hellgrauen, silicium- und manganreichen Roheisens. Die drei Schaubilder stellen dar:

Fig. 41 die Veränderung des Roheisens, Fig. 42 und 43 die Veränderung der Schlacke, und zwar erstere den Wechsel der Mengen der einzelnen Bestandtheile, letztere den Wechsel zwischen den Silikatstufen und dem gelösten Oxyduloxyd. Die zugehörigen Analysen sind in den Tabellen I bis III niedergelegt.

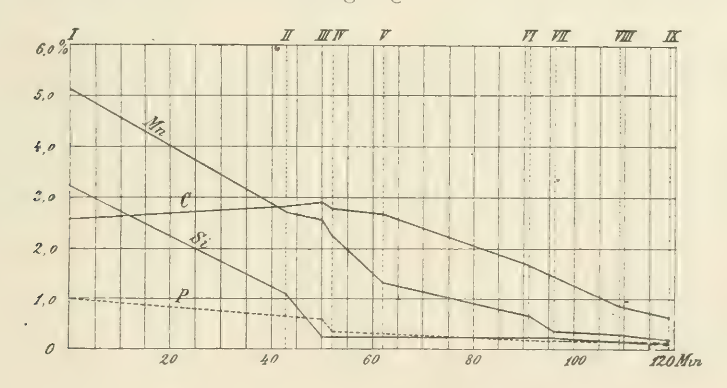


Fig. 41. Schaubild der Veränderung des Roheisens.

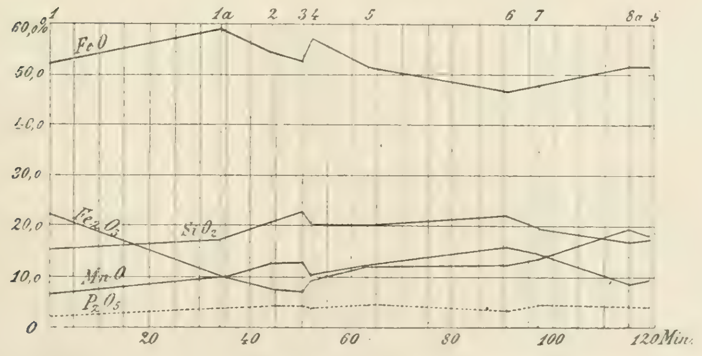


Fig. 42. Schaubild der Veränderung. Einzelbestandtheile der Schlacken.

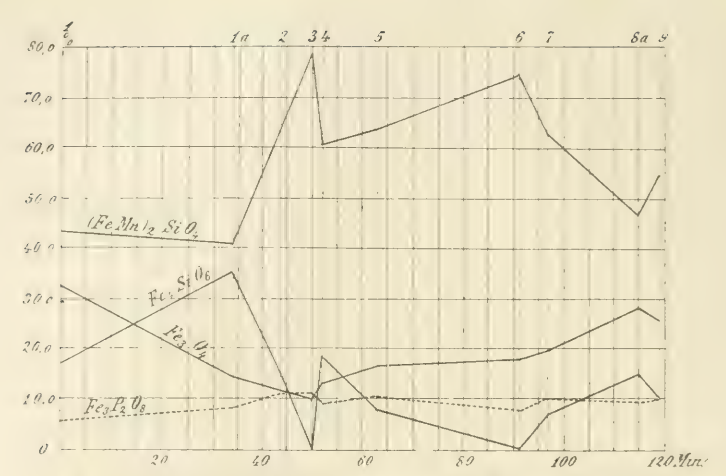


Fig. 43. Schaubild der Veränderung der näheren Schlackenbestandtheile.

Tabelle I. Eisen.

Zeitpunkt der Probenahme	Roheisen	11h26′	11h35′	11h38′	11h45′	12h14′	12h19′	1. Luppe 12h32′	Letzte Rohschiene 12h42′
No. der Probe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Kohlenstoff . .	2,57	2,80	2,89	2,78	2,63	1,65	1,38	0,86	0,63
Silicium . . .	3,21	1,09	0,23	0,21	0,22	0,232	0,211	0,108	0,092
Mangan . . .	5,14	2,68	2,53	2,20	1,31	0,65	0,326	0,280	0,156
Schwefel . . .	0,040	0,016	0,013	0,012	0,012	0,012	0,011	0,010	0,010
Phosphor . . .	0,957	0,582	0.561	0,300	0,250	0,210	0,181	0,170	0,123

Tabelle II. Schlacke (Einzelbestandtheile).

Zeit der Probenahme	10h43′	11h17′	11h27′	11h35′	11h38′	11h46′	12h14′	12h20′	12h38′	12h42′
No. der Probe	1	1a	2	3	4	5	6	7	8a	9
Kieselsäure .	15,32	17,13	20,50	23,18	20,37	19,95	21,91	19.45	16.29	17,39
Eisenoxydul .	52.18	59.06	54,61	52,43	57.06	51,68	46,76	48.04	51,62	51,32
Eisenoxyd . .	22,31	9,81	7,72	6,94	9,04	11,45	12.36	13,48	19,32	17,54
Manganoxydul	6,56	9,35	12,38	12,51	10,10	11,69	15,87	14,40	8,46	9,34
Phosphorsäure	2.30	3,40	4,30	4,22	3,49	4,26	3,10	4,17	3,78	3,93

Tabelle III. Schlacke (nähere Bestandtheile).

No. der Probe	1	1a	2	3	4	5	6	7	8a	9
$(Fe, Mn)_2 SiO_4$	43,54	40,71	61.77	78,58	60,22	63,70	74,27	62,38	46,83	53.98
$Fe_4 SiO_6$ . .	16,98	35.24	15,71	0,00	17,93	7,99	0,00	7,10	15,10	10,21
Fe_3O_4 . . .	32,35	14,22	11,19	10,06	13,10	16,60	17.92	19.54	28,01	25,43
$Fe_3 P_2 O_8$ . .	5,80	8,58	10.84	10,64	8.80	10,74	7.81	10,52	9,53	9,90

Silicium und Mangan werden während des Einschmelzens (10 Uhr 43 Min. bis 11 Uhr 26 Min.) kräftig oxydirt und sinken bis auf $^1/_3$ bezw. $^1/_2$ der ursprünglich vorhandenen Menge, wogegen der unberührt bleibende Kohlenstoff relativ zunimmt auf ca. 110 Proc. des Anfangsgehaltes; auch Phosphor und Schwefel, welch letzterer seiner geringen Menge wegen aus den Schaulinien weggelassen ist, nehmen ab. Die Oxydation findet grossenteils auf Kosten der von der vorigen Hitze im Herde verbliebenen Garschlacke statt; denn während des 34 Minuten andauernden Einschmelzens nimmt der Gehalt an Eisenoxyduloxyd erheblich ab; dasselbe verwandelt sich in Oxydul und bildet grosse Mengen Subsilikat. In den Analysen drückt sich diese Veränderung aus durch Abnahme des Eisenoxydes, Anwachsen des Oxyduls und Zunahme der Kieselsäure und des Manganoxyduls, welche neugebildet worden sind. 11 Uhr 20 Min. erfolgt ein Zusatz von 20 kg Garschlacke, welche das Bad abkühlt und bewirkt, dass im ersten Abschnitt des Rührens (11 Uhr 28 Min. bis 11 Uhr 35 Min.) sich die Oxydation fast ausschliesslich auf das Silicium wirft, aber nicht mehr allein auf Kosten des Eisenoxyduloxyds vor sich geht, sondern auch das Eisenoxydul zu Eisen reducirt. Das Subsilikat (Probe 3) verschwindet in Folge dessen ganz und Rohschlacke erfüllt den Herd. Das Eisen (III) ist gefeint, fast siliciumfrei und hat ganz weisse Farbe. Jetzt erst, nachdem bereits zwei Haken gezogen sind, nimmt das Frischen seinen Anfang; das Bad beginnt aufzukochen und einzelne hellleuchtende Eisenkrystalle von der Zusammensetzung No. IV zeigen sich an der Oberfläche; das Mangan nimmt rasch, der Kohlenstoff langsamer, aber von jetzt an gleichmässig ab. Der Einfluss des zweiten Zusatzes von 50 kg sehr garer Walzschlacke zwischen 11 Uhr 35 und 38 Minuten macht sich durch Erhöhung des auf seinen tiefsten Stand gesunkenen Gehalts an Eisenoxyd, durch Vermehrung des Eisenoxyduls und Verminderung von Kieselsäure und Manganoxydul deutlich sichtbar. Das Kochen wird stärker und erreicht 11 Uhr 56 Min. den höchsten Grad, nachdem schon 13 Minuten vorher Schlacke über die Schaffplatte geflossen war. 12 Uhr 7 Minuten beginnt das Eisen sich zu Klumpen zu ballen; 12 Uhr 14 Minuten wird die überflüssige Schlacke abgestochen. Diese ist, trotz fortgesetzter Oxydation von Silicium und Mangan und damit verbundener Zunahme der Kieselsäure und des Manganoxyduls, sehr viel reicher an Eisenoxyduloxyd geworden. Das Subsilikat, welches in Folge Zufuhr der Garschlacke wieder nahezu 18 Proc. erreicht hatte, wurde abermals in Singulosilikat übergeführt. Diese Zunahme an Eisenoxyduloxyd, trotz bedeutenden Verbrauchs an Sauerstoff, beweist, dass nicht die Schlacke als alleiniges oxydirendes Agens zu betrachten ist, sondern dass auch der Sauerstoff der Luft unmittelbar auf den Kohlenstoff und auf die anderen Nebenbestandtheile des Eisens wirkt, wenn nur die Temperatur hierzu hoch genug ist, wie gegen Ende einer Hitze. Von dem Abstechen der Schlacke bis zum Schlusse des Luppenmachens (12 Uhr 38 Minuten) verbrennt, nachdem das Mangan bis auf einen geringen Rest oxydirt ist, sehr viel Eisen. Die übrigen Bestandtheile der Schlacke nehmen deshalb relativ ab und die Schlacke nähert sich in ihrer Zusammensetzung der Endschlacke von der vorigen Hitze. Der Phosphor nimmt von Anfang an gleichmässig ab, die Phosphorsäure

ebenso gleichmässig zu. Die Abweichung der Schaulinien von der Geraden erklärt sich leicht aus der Einwirkung der garen Schlacke in der Mitte des Processes bezw. die dadurch und durch das Abstechen veränderte Menge der Schlacke.

Um endlich noch die in den Puddelprocess eingeführten Zuschläge zu erwähnen, so sollen sie entweder das Erzeugniss verbessern oder den Verlauf beschleunigen, bezw. verlangsamen. In der ersten Hinsicht hat man wenig Erfolg gehabt, da die alte Erfahrung sich immer wiederholt, dass aus schlechten Rohmaterialien keine vorzüglichen Erzeugnisse erhalten werden. Soll der Process beschleunigt werden, so gilt es, die Schlacke an Eisenoxyduloxyd, bezw. -Oxyd anzureichern, zu welchem Zwecke man gare Schlacken, besonders die am Hammer aus den Luppen ausgequetschten, Hammerschlag, Walzsinter und auch reine Rotheisenerze zuführt. Alle Zuschläge, welche die Schlacke roher und dünnflüssiger machen, verzögern den Process. Als solche sind anzusehen Sand, Manganerze und Alkaliverbindungen; die letzteren sind in der Regel zu theuer, um mit Vortheil angewendet zu werden.

e. Die Erzeugnisse des Puddelns. Das Eisen. Je nach dem Zwecke, für welchen das Erzeugniss bestimmt ist, nach dem Rohmaterial und der Ausführung des Processes ist das Eisen von der verschiedensten Zusammensetzung und von durchaus verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Das Silicium wird stets bis auf minimale Mengen entfernt; das Mangan bleibt auch nur selten in erheblichem Betrage zurück. Anders ist es mit dem Kohlenstoff, der von einigen Hundertstelprocenten bis 1 Proc. vorkommt. Wie schon bei Besprechung der Eigenschaften des schmiedbaren Eisens erwähnt wurde, ist das kohlenstoffarme Eisen sehr weich und von sehnigem Gefüge, ausgenommen wenn merkliche Mengen Phosphor Grobkorn hervorgerufen haben. Bei 0,3 bis 0,4 Proc. Kohlenstoff ist das Gefüge körnig (Feinkorn), bei noch höherem Gehalte sehr feinkörnig (Puddelstahl).

Der Phosphorgehalt darf in den harten Sorten (Stahl, Feinkorneisen) und in sehnigem Eisen erster Güte nur sehr gering sein, was nur bei Verwendung reinen Roheisens zu erreichen ist. Verpuddelt man phosphorreiche Sorten, wie Luxemburger oder Ilseder Weisseisen, oder solches, das aus einem Möller, der viel Puddelschlacken enthält, erblasen wurde, so bleiben bei rascher Arbeit 0,4—0,6 Proc. Phosphor im Erzeugnisse zurück, so dass es ausgeprägten Kaltbruch zeigt. Der Schwefelgehalt darf nur wenige Hundertstelprocente betragen; andernfalls ist das Eisen rothbrüchig.

Je nach dem Verwendungszwecke giebt man den Luppen durch Walzen die Gestalt von Flachstäben (Rohschienen), Quadratstäben (Knüppel) oder Platten (Deckel). Erstere stellt man jederzeit in verschiedenen Breiten von 50, 65, 80, 100 und 125 mm und 16 oder 20 mm dick her. Sie dienen zur Bildung von Packeten für Stabeisen oder Blech. Aus den Knüppeln von 60—100 mm Stärke erzeugt man Feineisen und Draht; die Deckel (30—50 mm dick) werden zu Blechpacketen gebraucht.

Die gewalzte Luppe hat in Folge Einschlusses von Schlacken und nicht vollkommenes Verschweissen der Eisenkrystalle schuppige, schiefrige Oberfläche und körniges, sehniges oder gemischtes Gefüge.

Stahl- und solche Feinkornluppen, die für die Blech- und Drahterzeugung bestimmt sind, müssen durchaus körnigen Bruch zeigen. Jede Rohschiene wird vor ihrer Verwendung durchgebrochen und nach dem Bruchaussehen sortirt.

Die Schlacke hat schwarze Farbe, metallisirenden Glanz, steiniges, zuweilen krystallinisches Gefüge und 4,0—5,6 kg Volumengewicht. Sie ist stets reich an Oxyden des Eisens, von welchem sie 50—60 Proc. enthält, Manganoxydul und Kieselsäure; dagegen erreicht der Gehalt an Erdbasen selten mehr als 1 Proc. Die Garschlacke kehrt, wie wir gesehen, grossentheils in den Process zurück und vermindert dadurch den Eisenabbrand. Der Rest der Garschlacke und die Rohschlacke wird dem Hochofen zugeführt.

III. Die Birnenprocesse.

Während bei den vorher betrachteten Frischverfahren der atmosphärischen Luft hauptsächlich die Oxydation der leichter verbrennlichen Bestandtheile des Roheisens, des Siliciums und des Mangans, sowie die Oxydation einer erheblichen Menge Eisen zufiel, der Kohlenstoff aber vorwiegend durch das in der Schlacke gelöste Eisenoxyduloxyd verbrannt wurde, haben wir hier zwei Verfahren zu besprechen, in denen das letztere Oxydationsmittel nicht zur Wirkung gelangt, sondern ausschliesslich der Sauerstoff des in das Metall eingeblasenen Windes. Nach dem Erfinder, Sir Henry Bessemer, heisst das Verfahren der Bessemerprocess. Das in sehr grossen Mengen auf einmal zur Verwendung gelangende Rohmaterial wird in flüssigem Zustande und in äusserst kurzer Zeit der Umwandlung in schmiedbares Eisen unterworfen; in Folge dessen werden so gewaltige Mengen Wärme entwickelt, dass das Erzeugniss flüssig ist, wogegen es bei den vorher besprochenen Verfahren wegen nicht ausreichender Temperatur erstarren musste. Daraus folgt, dass beim Bessemern an die Feuerbeständigkeit der Wandungen des Frischapparates ausserordentlich hohe Ansprüche gestellt werden. Bessemer konnte kein geeigneteres Rohmaterial für diese Wände ausfindig machen, als den sogen. Ganister oder Thonstein, eine theils sandige, theils sandsteinartige Masse, die vorwiegend aus amorpher Kieselsäure mit wenigen Procenten Thon besteht. Die künstlichen Mischungen, welche man später an Stelle des Ganisters setzte, besassen gleichfalls ganz sauren Charakter. Innerhalb so saurer Ofenwände, die in den hohen, im Verlauf des Processes entstehenden Temperaturen naturgemäss von der Schlacke angefressen werden, kann eine andere, als eine sehr saure Schlacke (Bi- selbst Trisilikat) nicht gebildet werden, und dass von einer solchen nicht auch noch Phosphorsäure aufgenommen wurde, erscheint uns heute ganz selbstverständlich. Die durch Oxydation des im Roheisen enthaltenen Phosphors etwa entstehende Phosphorsäure unterliegt vielmehr sofort wieder der Reduktion durch den Kohlenstoff. Der Phosphor verbleibt also im Erzeugniss, und welchen schlimmen Einfluss er auf dasselbe ausübt, ist bereits oben eingehend erörtert worden. Bessemers Hoffnungen wurden durch diese Thatsache wesentlich herabgestimmt; die Ansicht, es werde nun möglich sein, mit Hilfe des neuen Processes jedes beliebige Roheisen unter wesentlicher Ersparniss an Brennstoff, Zeit und Arbeitslöhnen in vorzügliches schmiedbares

Eisen umzuwandeln, musste sehr bald als falsch erkannt und dahin berichtigt werden, dass nur vorzüglich reine, fast phosphorfreie Roheisensorten verwendbar seien. Diese machen aber einen unverhältnissmässig geringen Procentsatz allen Roheisens aus und sind auch nur da, wo reine Erze gefunden werden, oder wohin man sie mit mässigen Kosten einführen kann, zu erblasen. So erklärt es sich, dass ausser Cumberland und Nord-Lancashire, in welchen sehr reine Hämatite in grossen Massen auftreten, die meisten übrigen Hüttenbezirke entweder ganz oder doch zum Theil auf die Einfuhr englischen Bessemerroheisens angewiesen waren und keinen oder geringen Nutzen von Bessemers bahnbrechender Erfindung ziehen konnten.

Obwohl das Verfahren sich ungemein rasch über alle eisenerzeugenden Länder verbreitete, so blieben doch viele wichtige Hüttenbezirke, in Deutschland z. B. der Aachener, das Saargebiet, Nassau, Siegen ganz und Oberschlesien nahezu von seiner Anwendung ausgeschlossen. Wirklichen Einfluss erlangte es ausser in England und Schweden nur in den österreichischen Alpenländern, in Sachsen, Westfalen, Belgien und Frankreich, sowie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Die Ursache, welche dem Verbleib des Phosphors im Erzeugniss zu Grunde liegt, wurde nicht sogleich richtig erkannt. Der erste, welcher es aussprach, dass allein der saure Charakter der Schlacke die Phosphorabscheidung verhindere, war der österreichische Metallurg Tunner; Abhilfe zu schaffen war aber auch er nicht in der Lage, da er weder Ersatz für das Brennmaterial Silicium im Roheisen, noch für die Kieselsäure des Ofenfutters hatte. Erst den unermüdlichen Versuchen des Engländers Sidney Gilchrist Thomas gelang es 1878 ein basisches Futter aus Kalk und Magnesia herzustellen, im Phosphor selbst einen Ersatz für das Silicium aufzufinden und durch Zuschlag von Kalkstein sehr basische Schlacken zu bilden, welche die Phosphorsäure festhalten.

Wenn auch diese jüngste, eine grossartige Umwälzung im ganzen Eisenhüttenwesen hervorrufende Erfindung englischen Ursprungs ist, so haben sie doch erst deutsche Hüttenleute (Rheinische Stahlwerke bei Ruhrort und Hörder Bergwerks- und Hüttenverein in Hörde) soweit entwickelt und wissenschaftlich durchgebildet, dass durch sie Bessemers Verfahren sehr in den Hintergrund gedrängt ist und auch die von dessen Anwendung bis dahin ausgeschlossenen Industriebezirke Nutzen von ihm ziehen können. Deutschland steht in Folge dessen bezüglich der Herstellung von Flusseisen allen anderen Ländern mindestens gleich. Leider hat auch die Thomas'sche Abänderung des Bessemerprocesses nicht allen Hütten die gehegten Hoffnungen erfüllen können, da sie ein an Phosphor sehr reiches Roheisen erfordert, zu dessen Herstellung ebenso besondere, nicht allgemein verbreitete Erze erforderlich sind, wie zum Bessemerroheisen.

Nach dem wiederholt erwähnten bezeichnenden Merkmal unterscheiden wir heute den sauren und den basischen Bessemer- oder auch den Bessemer- und den Thomasprocess.

a. Der Bessemerofen und die sonstigen Vorrichtungen einer Bessemerhütte. Wie schon bemerkt wurde, muss das Roheisen in flüssigem Zustande in den Umwandlungsapparat (Converter) eingetragen werden. Man entnimmt es unmittelbar dem Hochofen und führt es in grossen Pfannen der Bessemerhütte zu, wobei nicht selten mehrere Kilometer lange Wege zurückzulegen sind, oder man schmilzt es in besonderen Oefen ein. Heute dienen als Schmelzvorrichtungen so gut wie ausschliesslich Cupolöfen von ganz derselben Einrichtung, wie sie auch in den Eisengiessereien gebräuchlich sind, nur von erheblich grösseren Abmessungen, mit Durchmessern bis zu 2,2 m; nur vereinzelt finden noch Schmelzflammöfen Verwendung, und zwar da wo Schmelzkoks theuer, andere Brennstoffe, wie Braunkohlen, aber sehr billig zu beschaffen sind und die Erzeugung sehr beschränkt ist.

Die Ansicht, welche in der Zeit der Kindheit des Bessemerverfahrens verbreitet war, es könne bei der innigen Berührung zwischen Brennstoff und Eisen das letztere Verunreinigungen (Phosphor, Schwefel) aus ersterem aufnehmen, ist heute als unrichtig erkannt und damit der Grund für die allgemeine Anwendung der Flammöfen weggefallen.

Von den Cupolöfen sind am verbreitetsten der von Ireland mit zwei Reihen Formen und Sammelraum innerhalb des Schachtes, sowie der von Krigar mit nur zwei sehr grossen Windeinlässen und Vorherd. Hie und da findet auch die an jedem System anzubringende Zuführung von Oberwind nach Greiner & Erpf Verwendung behufs Ersparniss von Brennmaterial. Da hier aber auf sehr rasches Schmelzen (15—20 t in der Stunde) und hohe Temperatur des flüssigen Eisens gehalten werden muss, so tritt die Rücksicht auf geringen Brennstoffverbrauch mehr zurück; er beträgt meist 10 Proc. und mehr, während die Eisengiessereien mit 4—7 Proc. Schmelzkoks auskommen. Dafür ist der Betrag an Satzkoks, welcher auf 1 Tonne verflüssigtes Eisen entfällt (ein Cupolofen schmilzt eine ganze Woche ununterbrochen) fast Null, während er in den Eisengiessereien 2 Proc. und mehr betragen kann.

Für das Schmelzen des Zusatzeisens (Spiegeleisen) müssen besondere kleine, nur 0,5 m im Durchmesser habende Cupolöfen vorhanden sein.

Der Bessemerofen, Fig. 44 u. 45, seiner Gestalt wegen auch Birne genannt, zeichnet sich vor allen anderen Schmelzöfen dadurch aus, dass er an zwei Zapfen aufgehängt ist und mit Hülfe von Maschinen um diese gewendet werden kann. Solange das Ofenfutter durch Aufstampfen aus Masse hergestellt wurde, bestand die Birne aus drei mittels Flanschen und Splintbolzen aneinander zu befestigenden Theilen, dem cylindrischen Mittel-, dem halbkugeligen Boden- und dem Halsstück, welches ebenfalls annähernd die Gestalt einer Halbkugel hatte und in einen unter etwa 45° geneigten konischen Hals mit ziemlich enger Mündung verlief. Heute werden die Converter allgemein ausgemauert, können deshalb aus einem Stücke bestehen und haben meist die Gestalt eines Cylinders, der unten in einen in der Achsenrichtung, oben in einen schräg aufgesetzten stumpfen Kegel verläuft; an einzelnen Orten hat man ihm auch Eiform gegeben; die Mündung liegt dann dem Boden gerade gegenüber. Die Verlegung

der Mündung nach der Seite soll das Auswerfen von Schlacken und Metall möglichst verhüten und etwanige Auswürfe sowie die Gase in

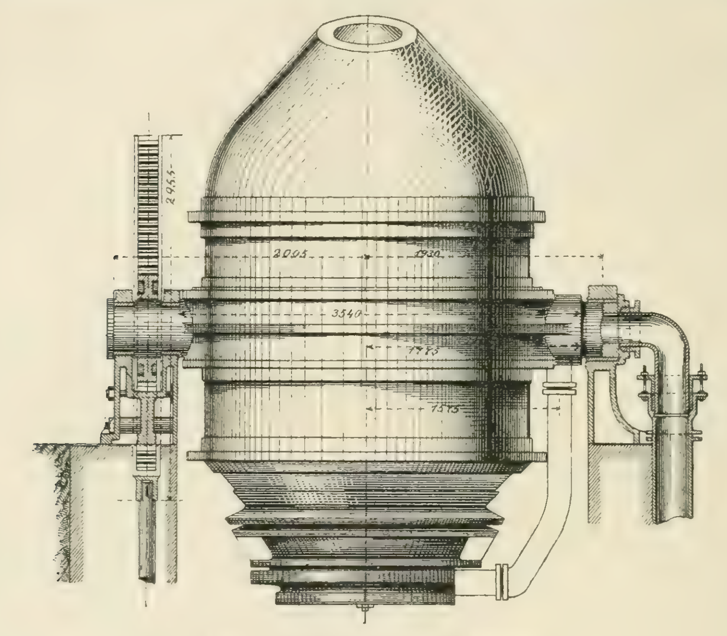


Fig. 44. Bessemer-Converter. Ansicht.

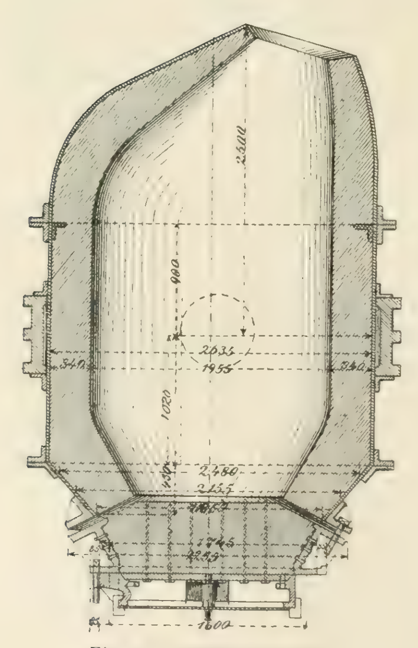


Fig. 45. Bessemer-Converter. Senkrechter Schnitt.

einen Schornstein oder ins Freie führen. Der Ofenmantel ist aus 10 bis 15 mm starkem Eisenblech genietet und hängt in einem starken gegossenen Ring, dessen Schildzapfen in kräftigen Lagerböcken ruhen.

Der in der Abbildung links liegende Wendezapfen trägt ein Zahnrad, das meist durch eine mittels Wasserdruckes getriebene Zahnstange, seltener durch eine mittels Dampfmaschine bewegte Schnecke in Umdrehung versetzt wird.

Der rechts liegende Zapfen, der Windzapfen genannt, ist hohl, steht durch ein Rohr mit dem unter dem Boden befindlichen Windkasten in Verbindung und dient zur Zuführung des Gebläsewindes.

Wie aus Fig. 45 zu ersehen ist, kann der den Boden enthaltende Theil vom Ofen abgenommen werden,

desgleichen der Windkasten und eine ihn nach unten hin abschliessende Blechplatte. Auch der Boden sitzt auf einer besonderen Gussplatte. Diese Theilbarkeit des Bodenstückes wird durch die rasche Abnutzung des Bodens bedingt. Während das Futter 100—120, bei saurem Betrieb noch mehr Hitzen aushält, ist der Boden nach 18—40 Hitzen verbraucht und muss durch einen neuen ersetzt werden. Basische Böden halten im Durchschnitt nur 28 Hitzen aus.

Die Steine zum Ausmauern eines für den sauren Process dienenden Ofens werden aus Quarzit, Thonstein und geringen Mengen guten fetten, feuerfesten Thones hergestellt und wie andere feuerfeste Steine gebrannt. Zum Ausmauern der Thomasconverter stellt man Steine aus gebranntem und gemahlenem, mit entwässertem Theer zu einer steifen, knetbaren Masse angemachtem Dolomit her, indem man diese Masse in eisernen Formen mittels hydraulischer Pressen unter 200 Atmosphären Druck presst. Diese Steine können ohne weiteres und müssen noch frisch verbraucht werden, andernfalls sie durch Aufnahme von Wasser und Kohlensäure aus der Luft zerfallen. Manche Werke haben das ältere Verfahren beibehalten und stampfen die Steine mit erhitzten eisernen Stampfern aus derselben, aber etwas mehr Theer enthaltenden Masse in eisernen Formen auf, verschliessen diese oben und unten mit eisernen Platten und bringen sie in eine Glühkammer; dort werden die Steine in den Formen auf dunkle Glühhitze erhitzt, wodurch der Theer theils verdampft, theils verkokt und so auch nach dem Erkalten noch als Bindemittel wirkt. Auch diese Steine müssen rasch verbraucht werden.

Der Boden wird stets in einer eisernen Form und zwar gleich auf der Platte, welche ihn im Bessemerofen trägt, aufgestampft. Behufs Einführung des Windes in das Metall ist er mit zahlreichen 9 bis 21 mm weiten Kanälen versehen. Je nachdem, ob diese Kanäle zu Gruppen von etwa zehn in besonderen cylindrischen oder schwach kegelförmigen Körpern, Düsen genannt, vereinigt oder über den ganzen Boden gleichmässig vertheilt sind, unterscheidet man Düsen- und Nadelböden.

Bei Herstellung der ersteren werden 7—9 eiserne Modelle oder auch fertige Düsen in die entsprechenden Oeffnungen der Bodenplatte eingesetzt und nun mit Quarz- oder Dolomitmasse umstampft. Wurden Modelle angewendet, so entfernt man diese nach dem Aufstampfen während die Düsen sitzen bleiben, und dann werden die Böden scharf getrocknet bezw., wenn basisch, schwach geglüht. Die Düsen werden aus Quarz- oder Chamottemasse gepresst und wie Steine scharf gebrannt. In basischen Böden kommen Düsen seltener zur Verwendung und dann nur solche aus Chamotte; denn aus Dolomitmasse können sie nicht von genügender Festigkeit hergestellt werden. Der Querschnitt der Düsenöffnungen beträgt in sauren Birnen 7,5 bis 15 qcm, in basischen bis 27 qcm auf 1 t Einsatz. Je grösser die Fläche ist, desto rascher verläuft der Process.

Behufs Erzeugung der Nadelböden schraubt man von unten her in die Oeffnungen der Bodenplatte Stahlnadeln ein und stampft den Zwischenraum mit der Hand oder mit maschinellen Stampfern mit Masse aus. Basische Böden werden fast ausschliesslich auf diese Weise hergestellt; sie haben vor den Düsenböden den Vorzug gleichmässiger Abnutzung.

Das Einsetzen der Böden in die Birnen erfolgt heute meist von unten her bei aufrechter Stellung der letzteren. Die Böden ruhen auf einem Wagen, dessen Platte auf dem Kopfe eines hydraulischen Kolbens befestigt ist. Hat der Wagen die richtige Stellung unter der Birne eingenommen, so lässt man den Wasserdruck wirken; die Platte hebt sich, und wenn der Boden seinen Platz eingenommen hat, wird das Bodenstück an der Birne befestigt, die verbleibende Spalte aber von aussen her mit Masse ausgestampft.

Um den Zeitverlust, welcher mit den Reparaturen des Futters verbunden ist, auf das äusserste zu vermindern, hat Holley vorgeschlagen, die ganzen Oefen auszuwechseln. Zum Ausheben der schweren Birnen aus ihren Lagern und zum Fortbringen derselben sind aber so grosse Laufkrahne erforderlich, dass nur wenige Werke das Verfahren anwenden. Man zieht vor, die Anzahl der Birnen entsprechend zu vergrössern.

Die Maasse der Bessemeröfen sind im Laufe der Zeit immer grösser geworden; man begann mit Einsätzen von 3 t und ist heute bereits auf 12 t gelangt; am häufigsten wird mit Einsätzen von 8 bis 10 t gearbeitet. Die Birnen für so schwere Einsätze haben etwa 1,75 m innere Weite im Bauch, 1,50 m im Boden, 4,75 m innere Höhe und Futter von 450 mm Stärke. Der Boden ist 550—650 mm dick. Basische Oefen müssen, der grösseren Schlackenmenge wegen, grössere Abmessungen haben als sauer ausgefütterte, und zwar 2,3 m Weite, 4 m Höhe im Lichten, 400—500 mm Wand- und 550 mm Bodenstärke. Von Avesta in Schweden ging 1879 ein Verfahren aus, welches mit sehr kleinen Sätzen (400—700 kg) arbeitet, die sogen. Kleinbessemerei. Nach zahlreichen, an vielen Orten angestellten Versuchen hat sich dasselbe als unwirthschaftlich und unfähig, den Wettbewerb mit der Grossbessemerei aufzunehmen, herausgestellt, so dass es z. Z. nur noch auf einigen Werken, die unter besonderen Bedingungen oder für Sonderzwecke arbeiten, in Uebung ist. Dasselbe gilt mehr oder minder auch für einige Abarten des gewöhnlichen Processes, für den Clapp-Griffith und für den Robert-Bessemerprocess, von denen der erstere in feststehenden Convertern arbeitet.

Die Anordnung der Bessemerbirnen erfolgte früher ausnahmslos zu zweien, höchstens zu je dreien, von denen immer nur eine im Betrieb war, die anderen die Reserve bildeten. Sie hatten eine gemeinschaftliche kreisrunde Giessgrube mit dem hydraulischen Drehkrahn zur Aufnahme der Giesspfanne in der Mitte. Die Drehachsen der Birnen lagen dann entweder in einer Geraden, bezw. unter einem stumpfen Winkel zu einander an der hinteren Seite der Grube oder parallel und seitwärts, so dass sich die Oefen den Rücken zukehrten; grössere Hütten legten mehrere solcher, voneinander unabhängiger Systeme nebeneinander. Heute ordnet man eine beliebige Anzahl Birnen in gerader Linie nebeneinander an und legt den langgestreckten oder auch kreisrunden Giessraum vor sie oder seitwärts von ihnen.

Die Giessvorrichtungen und Gussformen. Zur Ueberführung des Erzeugnisses aus der Birne in die Gussformen bedient man sich einer Giesspfanne, die für den ganzen Satz Raum bieten muss und in ihrer Form den in Eisengiessereien gebräuchlichen Krahnpfannen gleicht. Nur in Avesta, wo die kleinen Birnen an einem

Krahn hängen, giesst man die leichten Sätze unmittelbar in die Blockform. Da die Giesspfanne zunächst unter die Birne gebracht werden muss, um dort das durch das Kippen der letzteren aus der Mündung fliessende Metall aufzunehmen und dann dasselbe in eine Anzahl Formen (selten sind so grosse Blöcke erforderlich, dass der ganze Satz in eine einzige Form entleert werden kann) zu vertheilen hat, so muss sie leicht transportabel sein. In allen älteren Anlagen ruht sie zu diesem Zwecke mit ihren Schildzapfen auf dem Ausleger eines feststehenden hydraulischen Drehkrahnes. Die Formen sind dann im Kreise angeordnet und stehen gewöhnlich in einer 1—1,5 m tiefen runden Giessgrube, deren Mitte der Cylinder des Krahnes einnimmt. Diese tiefen Gruben sind nicht ohne Gefahr für die in ihnen beschäftigten Arbeiter, so dass bei neueren Anlagen, welche die Aufstellung der Formen im Kreise beibehalten haben, die letztern auf der Hüttensohle stehen und die Birnen um ein entsprechendes Maass höher gelegt sind. Diese runden Gruben erwiesen sich bald als zu klein für die Aufnahme so vieler Gussformen, als die ausserordentlich gesteigerte Erzeugung erforderte, so dass man zu dem Aushülfsmittel griff, die Giesspfanne von dem Krahn des einen Birnensystems auf den des benachbarten, aber kaltliegenden überzusetzen, um dessen Giessgrube mit zu benutzen. Wo dies nicht angängig war, griff man zu dem Hilfsmittel der Anlage eines von der Grube ausgehenden Giessgrabens, über den ein Wagen mit der Giesspfanne hinläuft. Daraus haben sich schliesslich die langgestreckten Giessgruben, neben denen ein Geleis für den die Pfanne tragenden fahrbaren Dampfkrahn sich hinzieht, und die Anordnung der Birnen in Reihen entwickelt.

Die Giesspfannen aus Kesselblech sind mit Chamottemasse ausgekleidet und besitzen am Boden ein Ventil für den Ausfluss des Eisens, da man nur im Nothfalle über den Rand giesst; vor der Aufnahme des Metalles wird die Innenwand über einem Koksfeuer oder mittels Generatorgases auf Glühhitze gebracht.

Die Gussformen (Kokillen) sind gusseiserne, fast prismatische oder cylindrische, unten und oben offene Gefässe, die sich nach oben hin wenig verjüngen, damit die Blöcke leichter herausfallen; ihr Grundriss ist meist quadratisch, auch rechteckig (für Brammen zur Blecherzeugung) mit etwas abgerundeten aufrechten Kanten, zuweilen rund und für sehr schwere, zum Schmieden bestimmte Blöcke achteckig. Wo sehr viele kleine Blöcke zu giessen sind, vereinigt man wohl je vier in einem Gussblock, um beim Einsetzen in die Giessgrube und beim Ausheben Zeit zu sparen. In der neuesten Zeit ist man aber von dem Giessen leichter Blöcke überhaupt zurückgekommen, da es sehr zeitraubend ist und den Fortgang der Blasearbeit hindert; der ganze Einsatz wird auf nur 6—7 schwere (1000—2000 kg) Blöcke vertheilt, die unter mächtigen Blockwalzwerken auf einen passenden Querschnitt herabgewalzt und mittels hydraulischer Scheeren zerschnitten werden. Dieses Verfahren macht zwar sehr kostspielige Einrichtungen nöthig, erlaubt aber dafür in einer Birne zwölfstündlich 25—26 Hitzen zu blasen.

Die Wandstärke der Gussformen unterschreitet selten 50 mm und steigt bei sehr grossen bis auf 100 mm. Die Verjüngung ist etwa $^1/_{40}$ der Höhe. Der Verschleiss der Kokillen ist, ausser von der

Güte des Materiales, in hohem Grade abhängig von der Temperatur des eingegossenen Metalles und von der Behandlung beim Gebrauch. Je länger ihnen zwischen zwei Güssen Zeit zur Abkühlung gegönnt werden kann, desto länger halten sie. Der Verbrauch beläuft sich auf 1—3 Proc. vom Gewicht der in ihnen gegossenen Blöcke.

Beim Gebrauch stehen die Formen auf gusseisernen Platten, die ebenso wie die Kokillenwände mit Graphitschwärze oder Kalkmilch bestrichen werden, um das Einfressen des Flusseisens zu verhüten. Behufs Erzeugung dichter, von Gasblasen und Unreinigkeiten freier Blöcke lässt man häufig das Metall in den Formen von unten aufsteigen, und zwar gleichzeitig in 4—8; dieses Verfahren erfordert eine grosse gemeinschaftliche Fussplatte, in deren Mitte ein mit Chamotteröhren ausgefüttertes eisernes Trichterrohr steht, an welches sich unten eine entsprechende Anzahl unter den Formen ausmündender Zweigkanäle anschliesst. Die nach jedem Guss erforderliche Erneuerung der Kanäle macht das Verfahren theuer, und das in ihnen sowie im Trichterrohr erstarrende Metall vermehrt die Abfälle.

Man giesst nicht unmittelbar aus der Pfanne in die Formen, sondern durch einen feuerfest ausgekleideten Trichter, welcher sowohl die Fallhöhe des Metalls verringern und dadurch das Umherspritzen in der Form verhindern, als das Anfressen der Kokillenwände durch Berührung mit dem heissen Metallstrahl, sowie den Eintritt von Unreinigkeiten in die Form verhindern soll.

Pumpen, Druckwasserbehälter (Akkumulatoren) und Blockkrahne. Die Bewegung der Birnen, Giess- und Blockkrahne erfolgt fast ausnahmslos durch den Druck gepressten Wassers; dieses wird aber nicht unmittelbar von den Druckpumpen unter die Kolben der genannten Vorrichtungen getrieben, sondern zuvor in besonderen Behältern, Akkumulatoren oder Kraftsammler genannt, aufgespeichert, damit jederzeit eine genügende Menge davon zur Verfügung stehe, ohne dass doch sehr grosse, nur mit Pausen arbeitende Pumpen verwendet werden müssen; denn es ist billiger, kleine Pumpen ununterbrochen arbeiten zu lassen. Die gebräuchlichsten Akkumulatoren sind die von Armstrong, starkwandige gusseiserne Cylinder, in denen sich ein mit schweren Eisenmassen belasteter Kolben (0,63 m Durchmesser, 1,4 m Hub) bewegen kann. Fliesst von den Pumpen her Wasser in dieselben ein, so hebt dieses den Kolben und erfüllt allmählich den Cylinder; fliesst durch ein zweites Rohr Wasser aus ihnen unter die Kolben der Hebevorrichtungen, so sinken die Kolben. Immer aber steht das Wasser unter dem gleichmässigen, auf 1 qcm 25—30 kg betragenden Drucke der belasteten Kolben und wirkt in gleichem Maasse drückend auf die Kolben an der Verbrauchsstelle.

Die Wendevorrichtung für die Birnen besteht aus einem Cylinder mit Scheibenkolben, an dessen Stange die Zahnstange für die Uebertragung der Bewegung auf das Zahnrad des Wendezapfens angekuppelt ist. Je nachdem Druckwasser auf die eine oder die andere Seite des Kolbens wirkt, bewegt sich dieser mit der Zahnstange hin oder zurück, und dreht die Birne in dem entsprechenden Sinne.

Die hydraulischen Krahne einer Bessemerhütte dienen zwei verschiedenen Zwecken. Der Giesskrahn in der Mitte der Giessgrube

nimmt in der Giesspfanne den ganzen Birneninhalt auf; er muss deshalb wesentlich stärker konstruirt sein und einen dickeren Kolben (von 0,53—0,65 m Durchmesser) haben, als die auf den Umfang der Giessgrube vertheilten Blockkrahne (0,315 m Kolbendurchmesser), welche nur die leeren Pfannen, Kokillen oder einzelne Blöcke zu heben haben. Die Kolben sind stets Tauchkolben, da sie vom Wasser nur gehoben zu werden brauchen, abwärts aber durch das eigne Gewicht sinken. Die Ausleger sind um die Kolben drehbar. Um an Druckwasser zu sparen, hat man auf der Hütte Phönix in Laar dem Giesskrahn drei nebeneinanderstehende Cylinder von geringerem Durchmesser gegeben. Die Summe der Kolbenquerschnitte der beiden äusseren Cylinder ist so gewählt, dass der Wasserdruck gerade das Gewicht des unbelasteten Krahns ausgleicht; soll eine Last gehoben werden, so muss auch der mittlere Cylinder Druckwasser empfangen. Will man die Last sinken lassen, so genügt es, das Wasser aus diesem zu entlassen, während der Inhalt der äusseren Cylinder in den Sammler zurückgedrückt wird.

Die Blockkrahne sind ganz ähnlich konstruirt; doch giebt man ihnen schwächere Kolben, oder, wenn man der Stabilität wegen dickere vorzieht, doch Differentialkolben, die oben und unten in verschieden weiten Stopfbüchsen geführt werden.

Steuerapparate. Die Bewegung der sämmtlichen hydraulischen Kolben eines Birnensystems wird in der Regel von einem erhöhten Stand, dem Steuertische oder der Kanzel, aus geregelt. Die Abschlussorgane für den Zu- und Abfluss des Wassers bezw. Windes sind Hähne, Schieber und Ventile. Die Hahnkücken haben schlitzförmige Durchlassöffnung und werden durch Handräder, unter Uebersetzung der Bewegung ins Langsame mittels Zahnrädern, bewegt. Die Krahne haben Drei-, die Wendecylinder der Birnen Vierwegehähne; denn bei diesen muss gleichzeitig Druckwasser ein- und das auf der anderen Seite des Kolbens befindliche Wasser abfliessen, wogegen bei Krahnen nur Ein- oder Austritt statthat.

Schieber werden, der leichteren Entlastung wegen, zweckmässig als Kolbenschieber konstruirt. Die Blockkrahne werden mancherorts nicht von der Kanzel gesteuert, sondern haben die Steuervorrichtung am Cylinder und einen Handhebel, der den an ihnen beschäftigten Arbeitern zugänglich ist.

Zur Absperrung des Windes dienen entlastete Tellerventile.

b. Die Rohmaterialien. Roheisen für den Bessemerprocess soll arm sein an Phosphor und Schwefel, nicht über 0,20, besser unter 0,1 Proc. von ersterem, und höchstens 0,20 Proc. von letzterem enthalten. Roheisen mit höherem Phosphorgehalt als 0,1 Proc. giebt kein Erzeugniss erster Güte, und wenn er die äusserste Grenze von 0,2 Proc. erreicht, so muss, soll die Sprödigkeit des Flusseisens nicht gefahrbringend werden, der grösste Theil des Kohlenstoffes durch Silicium ersetzt sein.

Der Siliciumgehalt schwankt je nach den örtlichen Verhältnissen von 0,8—3 Proc. und mehr, hält sich aber am besten in den Grenzen 1,6—2,2 Proc. Sowohl niedrigere als höhere Gehalte ergeben Schwierigkeiten bei der Verarbeitung.

In ersterem Falle geht die Hitze zu kalt, falls nicht durch

Aufwendung von sehr viel Koks beim Einschmelzen das Roheisen hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt war, im letzteren zu heiss, wodurch das Futter stark angegriffen wird, viel Auswurf erfolgt und unzulässig grosse Mengen Silicium im Erzeugniss verbleiben. Man pflegt dann den Siliciumgehalt durch Zusatz von Flusseisenabfällen herabzusetzen. Die Zahlenangaben beziehen sich auf das flüssige Roheisen, nicht auf das erst noch umzuschmelzende, welches natürlich um die beim Einschmelzen oxydirende Menge an Silicium reicher sein muss.

Grenzzahlen für den Kohlenstoffgehalt anzugeben ist überflüssig, da er bei dem geforderten Siliciumgehalt nicht wohl unter 3 % sinken kann; denn dieser setzt garen, hitzigen Gang des Hochofens voraus.

Im Mangangehalt sind die Schwankungen grösser; man kann mit wenigen Zehntelprocenten auskommen, wie die Arbeitsweise englischer Bessemerwerke beweist; in Deutschland zieht man aber vor, mit mindestens 2 Proc., besser mit 2,5—3 Proc. Mangan zu arbeiten, da seine Gegenwart zur Bildung einer dünnflüssigen Schlacke beiträgt. Höhere Gehalte erschweren den Betrieb durch starke Rauchbildung und rasche Verzehrung des Ofenfutters.

Nachstehende Analysen zeigen, wie verschiedenartig das Material sein darf.

Erzeugungsort	C	Si	Mn	P	S	Cu
Nykroppa	4,35	0,88	1,15	—	—	—
Seraing	—	1,66	3,50	0,039	0,09	0,05
Schwechat	—	1,77	4,32	0,084	0,254	0,024
Moss Bay	—	2,30	0,25	0,04	0,03	—
Königin-Marienhütte	3,90	2,74	2,12	0,17	0,17	0,10
Georg-Marienhütte	4,76	3,13	3,42	0,139	0,047	—

Thomasroheisen. Die im Anfange der Entwickelung des Thomasprocesses verbreitete Annahme, die Höhe des Phosphorgehaltes sei gleichgiltig, da er sich ja bis auf unbestimmbare Mengen entfernen lässt, hat sich unhaltbar erwiesen, weil man bald erkannte, welch' wichtige Rolle der Phosphor als Wärmeentwickler spielt. Es ist schwierig und unvortheilhaft, mit weniger als 1,5 Proc. Phosphor zu arbeiten; man fordert vielmehr mindestens 2 Proc., vielfach 2,5—3 Proc.

Der Siliciumgehalt soll im Interesse der Erhaltung des Ofenfutters und der Ersparniss an Zuschlag für die Bildung der sehr basischen Schlacke niedrig sein; man beschränkt ihn deshalb auf 0,1—0,3 Proc. und verarbeitet nur ungern Eisensorten mit 1 Proc. oder mehr. Soviel Silicium ist nur erforderlich, wenn der Phosphorgehalt nicht die wünschenswerthe Höhe hat, wie z. B. in manchem Luxemburger Roheisen. So siliciumarmes Eisen ist natürlich weiss, gewöhnlich strahlig und von mässigem Kohlenstoffgehalt, der im Durchschnitt 3 Proc. wenig überschreitet.

Der fehlende Brennstoff Silicium, dem im sauren Processe die Erhitzung des Metallbades auf die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffes zufällt, muss hier theils durch starke Ueberhitzung beim Einschmelzen, theils durch das Mangan ersetzt werden. Der Gehalt an diesem soll deshalb auch möglichst nicht weniger als 2 Proc. betragen. Eisensorten mit 2,5—3 Proc. Mangan werden aber bevorzugt.

Der Schwefelgehalt muss auch im Thomasroheisen niedrig sein;

0.1 Proc. wird allgemein als zulässig erachtet. Seit durch die Einführung der Roheisenmischer die Entschwefelung des Roheisens gelungen ist, hat man aber auch in dieser Hinsicht grössere Freiheit erlangt.

Beispiele von Thomasroheisen:

Erzeugungsort	P	Mn	Si	S
Ilsede	3,0	2,4	0,1	0,05
Dortmunder Union	2,8	2,5	0,3	0.05
Phönix	2,1—2,4	2,2—2,5	0.2	0,04
Esch a. d. Elz	1,86	0,63	1,19	0,05

Zuschläge. Nur ausnahmsweise wird der Bessemerprocess so geführt, dass das Erzeugniss gerade den gewünschten Kohlenstoffgehalt noch besitzt; in der Regel (und beim Thomasprocesse stets) wird der Kohlenstoff bis auf einen äusserst geringen Rest oxydirt und die erforderliche Menge durch einen Zuschlag wieder zugeführt. Als solcher dient Spiegeleisen mit 10—20 Proc. Mangan und 4 bis 5 Proc. Kohlenstoff. Im Thomasverfahren ist die Rückkohlung durch flüssiges Spiegeleisen in der Birne aber nicht zulässig, da der Kohlenstoff Phosphor aus der Schlacke reducirt und in's Eisen zurückführt. Die Folge dieser Erscheinung war, dass man bis vor Kurzem auf basischem Wege nur ganz weiches, kohlenstoffarmes, also einer Rückkohlung nicht bedürfendes Flusseisen erzeugen konnte. Auch diese Schwierigkeit ist durch das Darby-Phönix-Verfahren überwunden; dasselbe bedient sich zum Rückkohlen gemahlenen Koks' von $^1/_2$ bis $^3/_4$ mm Korngrösse, den man erst in der Giesspfanne bei Abwesenheit der Schlacke auf das Eisen einwirken lässt.

Ausser der Rückkohlung fällt dem Spiegeleisen noch eine zweite, äusserst wichtige Aufgabe zu, nämlich die, durch sein Mangan im Metallbade gelöstes Eisenoxydul zu reduciren und so das Erzeugniss von dem durch ersteres bezw. den Sauerstoff hervorgerufenen Rothbruch zu befreien. Ist es unerwünscht, mit dem Mangan Kohlenstoff in das Metall einzuführen, so ersetzt man das Spiegeleisen durch Eisenmangan, das zwar einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt hat, aber seines Manganreichthums wegen in viel geringeren Mengen angewendet zu werden braucht.

Siliciumeisen wird zuweilen in der Giesspfanne zugeschlagen und zwar dann, wenn man Ursache hat, auf die Erzeugung besonders dichter Blöcke Werth zu legen.

Zur Regulirung der Temperatur werden erforderlichenfalls Flusseisenabfälle während des Blasens in die Birne geworfen.

Schlackenbildende Zuschläge finden nur im basischen Processe Verwendung in Form von gebranntem Kalk. Der Kalkbrennofen hat gewöhnlich die Form eines Cupolofens, 1,3 m Durchmesser, acht runde, 100 mm weite Düsen und brennt täglich 30 t Kalkstein bei 11 Proc. Koksverbrauch. Der Bedarf an Zuschlag richtet sich nach dem Silicium- und Phosphorgehalt des Roheisens. Möglichst kieselsäurefreien Kalk vorausgesetzt, kann man auf jedes Procent Phosphor + Silicium 5,5 bis 6,5 Proc., im Ganzen 10 bis 18 Proc. vom Einsatze gebrannten Kalk rechnen. Er darf nicht todtgebrannt sein, weil sonst in Folge verminderter Porosität die Wirkung eine zu langsame ist.

Wind. Im sauren Process hat man auf 1 t Einsatz etwa 33 cbm Luft von 0° und 760 mm Quecksilbersäule Spannung zu rechnen. Sie wird mit 1,5 kg, zeitweise mit 2 kg Druck auf 1 qcm eingeblasen. Der Thomasprocess erfordert im Allgemeinen etwas höheren Druck, 1,75 bis 2 kg/qcm, doch arbeiten manche Werke auch mit niedrigerer (1,4 kg/qcm) Spannung.

c. Ausführung und äusserer Verlauf des Processes. 1. Der Bessemerprocess. In die von der vorigen Hitze im Innern noch hellglühende oder beim Beginne der Arbeit vorgewärmte, in horizontaler Stellung befindliche Birne fliesst durch eine Rinne das mittels Abstechens aus dem Cupolofen entlassene Eisen ein. Ist es dem Hochofen entnommen, so wird es aus der Transportpfanne in die Rinne gegossen. In letzterem Falle macht man die Bemerkung, dass die Hitzen nicht ganz gleichmässig verlaufen, eine Folge der verschiedenen Zusammensetzung des Roheisens, wie sie der nie ganz gleichmässige Gang des Hochofens bedingt. Zur Abhilfe dieses Uebelstandes wendet man auf mehreren Werken einen Roheisenmischer an; es ist das ein grosses kegelförmiges, feuerfest ausgemauertes Gefäss, welches auf zwei Zapfen ruht, um zum Ausgiessen gekippt werden zu können. Es fasst 120 t Eisen, von dem man jedes Mal 10 t für eine Hitze entnimmt und sie durch Hinzufügen neuer 10 t vom Hochofen wieder ergänzt. In diesem selben Apparat wird auch die Entschwefelung vorgenommen, indem man Eisenmangan zusetzt. Das Mangan hat eine weit stärkere Verwandtschaft zum Schwefel als das Eisen; es verbindet sich mit demselben und steigt, eine Art Schlacke bildend, an die Oberfläche des Bades, von der sie abgezogen werden kann. Ist das Roheisen ausreichend manganhaltig, so erübrigt sich der Zusatz.

Ist alles Eisen eingeflossen, so beginnt das Blasen, und erst nachdem der Wind etwa 1 kg/qcm Ueberdruck besitzt, wird die Birne aufgerichtet. Wollte man dies früher thun, so würde das Eisen durch die Düsen in den Windkasten laufen. Man lässt nun den Winddruck bald auf 1,5 kg/qcm steigen, muss ihn aber mit der Zunahme der Temperatur zeitweilig etwas ermässigen, bei Verstopfung der Düsen dagegen noch steigern. Der Windstrom bewirkt ein sehr rasches Verbrennen von Silicium, Mangan, Eisen und Kohlenstoff, so dass nach etwa 15—18 Minuten der Process vollendet und ein von den Nebenbestandtheilen fast freies Eisen erzeugt ist, das in der Regel Platinschmelzhitze hat. Die zur Durchführung des Processes erforderliche Zeit ist natürlich sehr verschieden je nach der Grösse des Einsatzes, der Zusammensetzung des Roheisens, dem Grade der Entkohlung des Erzeugnisses und dem Querschnitt der Windeintrittsöffnungen. Während bei kleinen Einsätzen, die direkt auf Stahl verblasen werden, 5 bis 6 Minuten genügen, erfordern 10 t schwere, auf weichstes Flusseisen zu verarbeitende Sätze 18 bis 25 Minuten Blasezeit.

So kurz auch die Zeit ist, in welcher diese bedeutenden Metallmengen chemisch verändert werden, so sind doch drei ganz verschiedene Stadien sehr deutlich zu unterscheiden. In der ersten Periode ist kaum eine Flamme zu bemerken; nur ein von dem Metallbad hellbeleuchteter, mit zahlreichen Funken untermischter Gasstrom tritt aus dem Ofen. Diese Funken geben ein schwach leuchtendes ununter-

brochenes Spektrum, in dem sich entweder sofort oder doch nach Verlauf weniger Minuten, zuerst nur aufblitzend, allmählich feststehend, die Natriumlinie zeigt, der bald auch die des Kaliums und des Lithiums folgen. Nach einigen Minuten entwickelt sich eine wirkliche Flamme, und damit ist die erste Periode, in der fast nur Silicium und Mangan bezw. Eisen (bei manganarmen Einsätzen) zu nichtflüchtigen, eine Schlacke bildenden Oxyden verbrennen, abgeschlossen; sie entspricht dem Feinen beim Herdfrischen und Puddeln. — In der jetzt beginnenden zweiten Periode erstreckt sich die Oxydation vorwiegend auf den Kohlenstoff; die Flamme wird heller und heller und nimmt schliesslich Sonnenglanz an; sie verlängert sich sehr, und ein polterndes, ja donnerndes Geräusch wird aus dem Ofen hörbar. Zeitweilig fliegen nicht unbedeutende Schlacken- und Eisenmengen mit grosser Gewalt aus dem Ofen (Rohfrisch- oder Kochperiode). Das Spektrum hat sich wesentlich verändert; denn im Gelbgrün und Grün sind drei bis vier Liniengruppen aufgetreten, welche sich, wie die bereits vorher sichtbaren, von dem hellen ununterbrochenen Spektrum deutlich abheben. Jede Gruppe besteht aus mehreren (2 bis 5) Linien, deren Stärke und Helligkeit nach der Natriumlinie hin abnimmt. Diese Linien gehören dem verbrennenden Mangan an. Die Linien des gleichzeitig oxydirenden Eisens sind zwar ebenfalls im Spektrum enthalten, aber von den hellleuchtenden Manganlinien und von dem Lichte des ununterbrochenen Spektrums so sehr verdeckt, dass sie kaum sichtbar werden. Die Manganliniengruppen erscheinen nacheinander und zwar die der Natriumlinie zunächst liegende zuerst, dann die zweite und endlich die breitesten, die zahlreichsten und schwächsten Linien enthaltenden an der Grenze zwischen Grün und Blau. Die zweite Periode hat die längste Dauer, etwa 10 bis 15 Minuten, und geht ziemlich plötzlich in die dritte, die Garperiode, (2 bis 3 Min.) über, während welcher die Manganlinien in umgekehrter Reihenfolge, wie sie erschienen sind, wieder verschwinden. Dabei wird die Flamme kleiner, mischt sich allmählich mit braunem Rauch, der endlich ganz undurchsichtig wird, während die Flamme vollkommen verschwindet. Damit ist auch das Manganspektrum erloschen, und nur die Natriumlinie bleibt noch sichtbar, bis auch sie vom Rauche verdeckt wird. Der Process ist beendet, das Roheisen in schmiedbares Metall verwandelt. Die Birne wird gekippt, und man entnimmt ihr eine Probe behufs Beurtheilung der Zusammensetzung des Erzeugnisses. — Diese Probe besteht entweder aus einer geringen Metallmenge, welche mittels eines Löffels aus dem Bade geschöpft wird und die man in Gestalt eines Blöckchens unter dem Dampfhammer ausschmiedet, oder aus einer Schlackenkruste mit einzelnen eingeschlossenen Metallkügelchen, welche eine in das Bad eingetauchte Eisenstange überzieht. Zur Beurtheilung dient dann entweder nur die Farbe der Schlacke (gelb, braun bis blauschwarz an der Oberfläche, grünlichgelb bis schwarz auf dem Bruche), oder auch die Dehnbarkeit der eingeschlossenen Metallkügelchen, welche sich mit dem Handhammer auf den vier- bis fünffachen Durchmesser ausplätten lassen müssen, ohne Kantenrisse zu zeigen. Hat das Erzeugniss die gewünschte Beschaffenheit nicht, so wird noch kurze Zeit geblasen und die Probe wiederholt; genügt es aber, so wird die Rinne wieder

vor die Birnenmündung gebracht und der zum Einschmelzen des Spiegeleisens dienende Cupolofen abgestochen.

Das einfliessende Spiegeleisen mischt sich mit dem Bade und ruft in demselben eine je nach dem Grade der Entkohlung mehr oder minder kräftige Reaktion hervor, die sich durch Aufwallen und Entwicklung einer langen, hellen, die Manganlinien mit besonderer Deutlichkeit zeigenden Flamme kundgiebt. Ist die Reaktion vorüber, so wird entweder noch einmal 10—20 Sekunden lang geblasen, oder das Bad wird sofort in die untergehaltene heisse Giesspfanne ausgegossen.

Je kräftiger die Spiegeleisenreaktion auftritt, desto dichter und freier von Gaseinschlüssen werden die Blöcke; denn die molekulare Bewegung, mit welcher die Reduktion des gelösten Eisenoxyduls verbunden ist, macht auch die absorbirten und mit dem Eisen legirten Gase (Stickstoff und Wasserstoff) frei. Solch gasfreies Metall erstarrt mit ebener Oberfläche oder sinkt etwas zusammen; fand die Gasausscheidung nur in ungenügendem Maasse in der Birne statt, so tritt sie beim Erkalten in der Gussform ein: das Metall steigt in dieser in die Höhe, ja tritt selbst über deren Rand und man erhält undichte, blasige Blöcke. Um dies möglichst zu verhindern, füllt man die Form nach dem Eingiessen des Metalls rasch mit Sand und keilt eine Verschlussplatte auf oder man giesst Wasser auf die Metalloberfläche, damit der Kopf des Blockes schnell erstarre; beides wirkt aber nur unvollkommen. Rührvorrichtungen in der Pfanne zur Austreibung der Gase vor dem Giessen haben sich nicht bewährt, und das Pressen des noch flüssigen Stahles mit Dampf, verdampfender Kohlensäure oder durch hydraulische Kolben erfordert besondere, kostspielige Einrichtungen. So bleibt als das beste und einfachste Mittel der obenerwähnte Gruppenguss mit von unten in den Formen aufsteigendem Metalle, das während der längeren Zeit des Füllens die meisten Gase entlassen kann.

Sind die Blöcke erstarrt, so hebt man mittels der Blockkrahne zunächst die Gussformen ab, wobei in ihnen festsitzende Blöcke durch Hammerschläge gelöst werden (man hat dafür auch besondere Einrichtungen mit hydraulischen Kolben zum Ausdrücken), und ladet dann die noch hellglühenden Blöcke auf Wagen, die sie nach dem Blocklager oder den Wärmöfen befördern, bezw. man setzt sie sofort in die im Bereich der Krahne liegenden Wärmeausgleichgruben. Unter Benutzung letzterer und flüssigen Roheisens vom Hochofen ist es möglich geworden, Erzeugnisse wie Schienen, Schwellen und ähnliches fertig zu stellen, ohne dass ein Kilogramm anderer Brennstoff erforderlich wird (abgesehen von der Dampferzeugung) als der Koks im Hochofen.

Während des Giessens wird die Birne auf etwaige Beschädigungen des Futters untersucht; ausgebrannte Düsen werden durch neue ersetzt (man rechnet auf jede Hitze im Durchschnitt eine Ersatzdüse), die übrigen mit einer Nadel aufgestochen, und dann kann sofort eine neue Ladung eingetragen werden, der man Rinneneisen und ähnliche Abfälle vom vorigen Abstich zusetzt. Die in der Giesspfanne verbleibende Schlacke wird durch Umschütten in die Giessgrube entleert und von dort mittels Handkarren entfernt.

Der Abbrand durch Oxydation der Nebenbestandtheile und Eisen

beträgt beim Blasen aus dem Hochofen 10 Proc., aus dem Cupolofen (einschliesslich des Verlustes in diesem) 12 Proc.; an Abfällen ergeben sich 3—7 Proc., an Ausschuss 2—4 Proc. Das Ausbringen an guten Blöcken ist um so höher, je härteres Metall man erzeugt. Der Koksverbrauch stellt sich auf die Tonne Blöcke beim Blasen aus dem Cupolofen auf 150—170 kg, der Aufwand an Steinkohlen zur Dampferzeugung auf 320—420 kg.

2. Der Thomasprocess. Im Grossen und Ganzen verläuft der basische zwar ebenso wie der saure Process; einige wichtige Abweichungen machen es trotzdem nöthig, auch ihn zu schildern. Der erste Unterschied besteht in der Einführung des basischen Zuschlages vor dem Eisen. Auf den meisten Werken wird er in hocherhitztem Zustande durch Fülllutten in die Birne gestürzt; andere ziehen es vor, ihn kalt, aber mit Brennmaterial gemischt einzutragen und bei schwacher Windpressung vor dem Eingiessen des Eisens heisszublasen. Die zur Verwendung gelangende Zuschlagsmenge ist zwar bedeutend höher, als die Theorie erfordert, aber nöthig, weil nicht nur der Windstrom erhebliche Mengen entführt, sondern auch eine dickflüssige, mit kaustischem Kalke gemengte Schlacke erzeugt werden soll, welche sich weniger leicht mit dem Metall mischt und zur Reduktion von Phosphorsäure Veranlassung giebt.

Da das weisse Roheisen sehr heiss eingeschmolzen wird, so zeigt das Spektrum gleich bei Beginn des Blasens die Natriumlinie, und die Manganlinien entwickeln sich gleichfalls rasch. Das Spektrum zeichnet sich durch grosse Farbenpracht aus; denn neben den uns schon bekannten Linien zeigt es es auch die des Calciums, nicht aber die des Magnesiums.

Der Process verläuft zunächst ganz so wie der saure; die Flamme wird allmählich kurz; die Manganlinien verschwinden und es bleiben nur die des Natriums und Lithiums stehen. Das Blasen wird aber jetzt nicht unterbrochen, sondern es schliesst sich unmittelbar die dem basischen Processe eigentümliche Periode des Nachblasens an, während welcher der Phosphor verbrennt. Da das Spektrum für den Verlauf der Entphosphorung kein Merkmal bietet, so ist man ausschliesslich auf die Erfahrung angewiesen; denn die Flamme bleibt fast unverändert, wird eher etwas heller, und der rote, mit dem Ende des sauren Processes erscheinende dichte rothe Rauch tritt erst nach der Verbrennung des Phosphors auf. Die Dauer der Nachblaseperiode ist ganz und gar von dem Phosphorgehalt des Einsatzes abhängig. Man bläst deshalb eine gewisse, erfahrungsgemäss festgestellte Zeit lang oder man bestimmt die Menge des eingeblasenen Windes aus der Anzahl der Spiele der Gebläsemaschine, falls sie in solcher Nähe aufgestellt ist, dass man ihren Gang hören kann. Dann entnimmt man eine Schöpfprobe, plattet die Blöcke unter dem Hammer aus, wobei keine Kantenrisse auftreten dürfen, beobachtet den Bruch der etwa 6—8 mm dicken Platte und schmiedet die eine Hälfte theils zu einem Stab, theils zu einem Bleche aus, welche sich beide in der Kälte (letzteres um 180°) ohne einzureissen müssen umbiegen lassen. Während phosphorfreies Metall diese Proben sehr gut aushält und auf dem Bruch ganz feines gleichmässiges Korn, ja sogar sehnige Struktur zeigt, bricht das noch phosphorhaltige beim Biegen und besitzt ein eigenthümliches streifiges Aussehen.

Sollte die Probe den Anforderungen nicht genügen, so wiederholt man sie nach einigen weiteren Spielen des Gebläses, giesst dann die Schlacke, soweit möglich, ohne dass Metall ausfliesst, aus der Birne in untergefahrene Wagen und setzt nun das Eisenmangan in kaltem oder glühendem Zustande dem Bade zu oder aber, man wirft es in die Giesspfanne und schüttet das Metall darauf. Obwohl sich das Abgiessen der Schlacke ursprünglich aus dem Grunde erforderlich zeigte, dass dem Spiegeleisen weniger Gelegenheit zur Reduktion von Phosphorsäure gegeben würde, so hat man es doch der Reinlichkeit in der Giessgrube wegen auch dort beibehalten, wo Spiegeleisen zur Desoxydation bezw. Rückkohlung nicht mehr verwendet wird. Soll hartes Metall erzeugt werden, so bedient man sich heute des Darby-Phönix-Verfahrens und setzt die entsprechende, genau abgewogene Menge Kokspulver, in einem Papiersack eingeschlossen, in die Giesspfanne und schüttet das Metall darauf, so dass es mit der Schlacke gar nicht in Berührung kommt. Vom Kohlenpulver geht durch Verstauben ein Theil verloren und ein anderer Theil löst sich nicht im Eisen, so dass also die nöthige Menge zur Erzeugung von Stahl mit gewissem Kohlenstoffgehalt nur durch Erfahrung festgestellt werden kann. Die Lösung erfolgt aber ausserordentlich rasch und gleichmässig, so dass es heute keine Schwierigkeiten mehr bietet, auch nach dem Thomasverfahren Stahle mit Gehalten bis zu 1,5 Proc. Kohlenstoff zu erzeugen.

Weil das Thomasmetall besonders heiss aus der Birne kommt (denn die hauptsächliche Hitzentwicklung findet während des Nachblasens statt), so dauert das Giessen länger als beim Bessemerprocess; man muss dem Metall etwas Zeit lassen zur Abkühlung, muss die Formen langsam füllen, damit die reichlichen Mengen gelöster Gase austreten können und das Kochen und Spritzen in den Kokillen vermieden wird. Das Giessen von unten in Gruppenformen ist hier besonders am Platze.

Eine Anlage von zwei Birnen macht täglich 50, eine solche von drei Birnen bis 100 Hitzen. Das Ausbringen an guten Blöcken beträgt 80 Proc., Ausschuss und Abfälle 5 Proc., der Abbrand 15 Proc. Der Eisenverlust ist hier höher als beim sauren Process, einerseits, weil das Roheisen reicher ist an fremden Bestandtheilen, und andererseits weil ein reineres Erzeugnis fällt.

d. Die chemischen Vorgänge im Converter. Das der Birne zugeführte flüssige Metall hat eine Temperatur, die zwar in vielen Fällen hoch über dem Schmelzpunkte des Roheisens, stets aber recht weit unter dem des Schmiedeeisens liegt. Das Erzeugniss des Processes ist aber flüssig und oft sehr heiss, so dass die Temperatur mindestens 1700° betragen muss; ausserdem entführen die grossen Mengen Gichtgase, welche wenigstens annähernd die Temperatur des Bades besitzen, während des Processes recht bedeutende Wärmemengen; endlich ist auch die Schlacke zu schmelzen. Der Process erfordert also in der kurzen Zeit von 15–25 Minuten einen Aufwand von mehreren Millionen Wärmeeinheiten, der nur durch ihn selbst gedeckt werden kann, da eine Zufuhr von aussen, abgesehen von den minimalen Wärmemengen, welche der durch das Zusammenpressen im Gebläse auf 80–100° erhitzte Wind mitbringt, nicht statthat. Als Wärmelieferanten treten auf: das Silicium mit 7830 W.-E., der Phos-

phor mit 5965 W.-E., das Eisen mit 1353 W.-E. und endlich das Mangan mit 1724 W.-E. für jedes verbrannte Kilogramm. Der Kohlenstoff dagegen trägt zur Temperaturerhöhung nicht bei; denn, da er nur zu Kohlenoxyd verbrennt, kann seine Verbrennungstemperatur mit atmosphärischer Luft von 100° höchstens bei 1600° liegen; in höheren Temperaturen wirkt er sogar abkühlend, da die Verbrennungsprodukte mehr Wärme entführen, als er entwickelt. Durch eine einfache Rechnung lässt sich nachweisen, dass 1 Proc. Silicium die Temperatur des Metallbades um etwa 300° erhöht und dass die Oxydation von 1 Proc. Phosphor eine Temperaturerhöhung von 183° giebt; Mangan und Eisen bringen dagegen eine Steigerung von nur 60 bezw. 44° hervor.

Daraus folgt, dass im sauren Process, wo der Phosphor selbstverständlich ausgeschlossen ist, nur das Silicium als Heizmaterial auftreten kann. Infolge dessen verarbeitet man fast ausnahmslos tiefgraues, siliciumreiches Eisen, und nur ein Theil des Siliciums kann unter Umständen durch Ueberhitzung des Metalles im Cupolofen ersetzt werden. Eine weitere Folge ist, dass die Anwesenheit des Phosphors in erheblichen Mengen beim basischen Process, dem aus früher angegebenen Gründen immer siliciumarmes Material unterworfen wird, wegen der Möglichkeit der vollkommenen Abscheidung nicht bloss gleichgiltig, sondern unbedingt erforderlich ist.

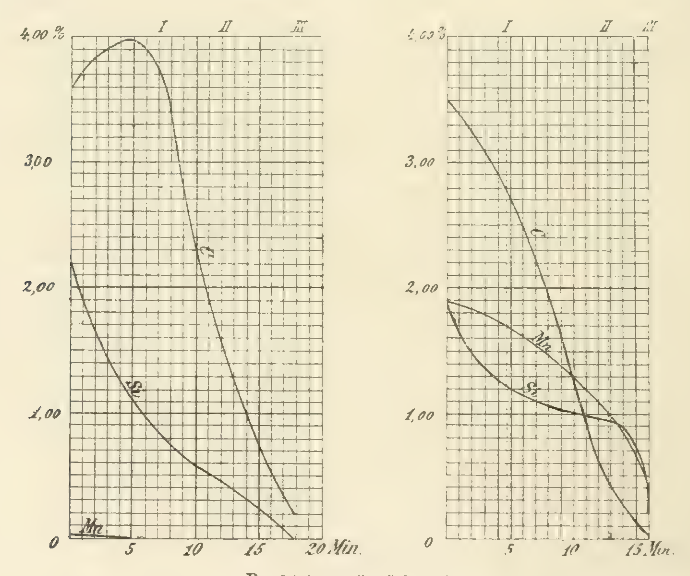
Die Reihenfolge, in welcher die Bestandtheile des flüssigen Roheisens oxydirt werden, ist bekanntlich Silicium, Mangan, Kohlenstoff; sie wird jedoch sowohl durch die Mengenverhältnisse der Elemente untereinander wie durch die Temperatur beeinflusst. Kohlenstoff beginnt erst bei etwa 1400° lebhaft Kohlenoxyd zu bilden; seine Verwandtschaft zum Sauerstoff nimmt dann aber so rasch und so stark zu, dass die schon bei der Schmelztemperatur des Roheisens beginnende Oxydation des Siliciums gänzlich zurücktritt. Somit bemächtigt sich, je nach der Temperatur des Bades und je nach dem Stadium, in welchem sich der Process befindet, bald das eine, bald das andere Element vorwiegend des Sauerstoffes, und wir sind in der Lage durch die Regelung der Temperatur den Verlauf zu beeinflussen.

Die nachfolgenden Analysen von Proben, welche während verschiedener Stadien der Hitzen entnommen wurden, gestatten, besonders in ihrer graphischen Darstellung, einen vorzüglichen Einblick in den Verlauf des Processes.

Die erste Reihe und Figur 46 stellen eine Hitze mit sogen. kaltem Gange dar. Das Roheisen ist mit niedriger, wenig den Schmelzpunkt übersteigender Temperatur eingetragen worden. Während der ersten 9 Minuten ist vorwiegend Silicium und das zur Schlackenbildung erforderliche Mangan verbrannt. Der Kohlenstoffgehalt ist während 6 Minuten gleich geblieben; ja er musste sogar relativ etwas zunehmen, wegen Verminderung der übrigen Stoffe. In anderen Analysenreihen kommt dieses Anwachsen auch deutlich zum Ausdruck; beispielsweise zeigte eine englische Hitze bei 3,57 Proc. Kohlenstoff im Roheisen nach 6 Minuten 3,94 Proc., und eine in Schweden geblasene mit 3,94 Proc. Anfangsgehalt nach $2^1/_4$ Minuten 4,02 Proc. Kohlenstoff. Erst nachdem in unserem Beispiel zwei Drittel des Siliciums und das Mangan bis auf einen geringen Rest verbrannt ist, wodurch

die Anfangstemperatur, die wir auf 1300° schätzen können, um etwa 400° gestiegen ist, beginnt eine lebhafte Oxydation des Kohlenstoffes. Die fast geradlinig verlaufende Kurve beweist, dass fast die ganze eingeblasene Luftmenge von ihm in Anspruch genommen wird. Mit der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes hat auch der Process sein Ende erreicht.

Die zweite Reihe und Fig. 47 geben ein Bild von einer Bessemerhitze mit hoher Anfangstemperatur, des sogen. heissen Ganges. Das Roheisen ist im Cupolofen so stark überhitzt, dass der Kohlenstoff von Beginn an verbrennt. Die erste, sogen. Funkenperiode, ist weggefallen, und das Spektrum zeigt von Anfang an neben der Natriumlinie auch die Manganlinien. Während aber in den ersten 4½ Minuten neben dem Kohlenstoff auch erhebliche Siliciummengen verbrennen und dadurch die Temperatur noch erhöht wird, hört nachher die Oxydation dieses Elementes fast auf, wie aus der flachen Lage der Schaulinie hervorgeht; erst nachdem der Kohlenstoffgehalt auf 0,43 Proc. gesunken ist, schreitet sie wieder rasch voran und bringt so gegen Ende des Processes eine neue Hitzeperiode hervor. Eisen und Schlacke sind heisser und dünnflüssiger als im vorigen Beispiel; dadurch wird



Bessemerprocess.

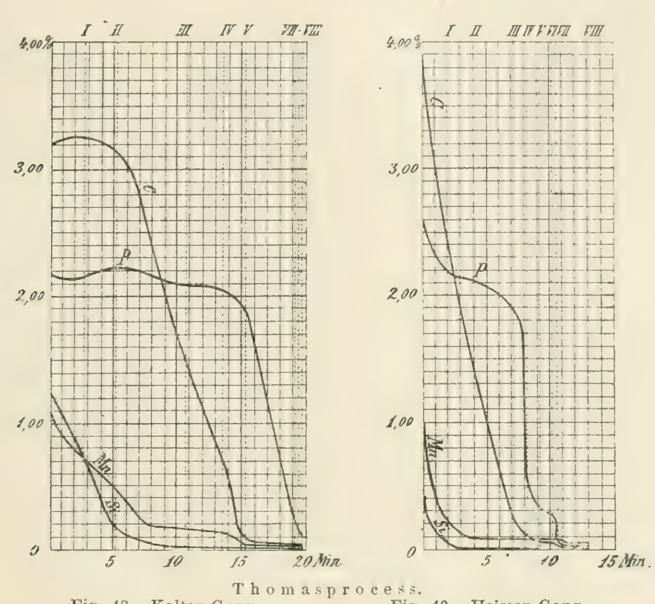
Fig. 46. Kalter Gang. Fig. 47. Heisser Gang.

	Roheisen	nach 6 Min.	12 Min.	18 Min.
Si	2,26	0,95	0,47	Spur
Mn	0,04	Spur	Spur	Spur
C	3,57	3,94	1,64	0,37

	Roheisen	nach 4½ Min.	13 Min.	16 Min.
Si	1,847	1,213	0,932	0,285
Mn	1,928	1,687	1,005	0.373
C	3,516	2,780	0,428	0,053

	Roheisen	Nach 2′ 46″	5′ 21″	8′ 5″	10′ 45″	13′ 28″	15′ 13″	19, 14″	19′ 31″	19′ 49″
Si	1,22	0,72	0,15	0,007	0,012	0,005	0,008	0,005	0,005	0 004
Mn	1,03	0,71	0,50	0,18	0,16	0,14	0,01	0,01	—	—
C	3,21	3,30	3,12	2,47	1,49	0,75	0,05	0,02	0,02	—
P	2,183	2,148	2,224	2,157	2,096	2,053	1,910	0,230	0,139	0,087

	Roheisen	Nach 2′	4′	7′ 10″	8′ 10″	9′ 10″	10′ 15″	10′ 40″	13′
Si	0,40	0,02	Sp.	Sp.	—	—	—	—	—
Mn	1,00	0,23	0,09	0,08	0,08	0.08	0.08	0,08	0,05
C	3,90	2,33	1,43	0,23	0,10	0,06	0,03	0,02	Sp.
P	2,70	2,18	2,10	1,92	0,70	0,30	0,23	0,06	0,02



Thomasprocess.
Fig. 48. Kalter Gang. Fig. 49. Heisser Gang.

das Giessen, besonders zahlreicher kleinerer Blöcke, erheblich erleichtert, und das ist einer der Gründe, welche dem zweiten Verfahren ausgedehnte Verwendung verschafft haben. Ein zweiter Grund liegt in dem höheren Gehalt des Erzeugnisses an Silicium bei sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt, der allerdings nur bei höheren Phosphorgehalten des Roheisens (und damit auch des Erzeugnisses) von Werth ist.

Wenden wir uns jetzt dem Thomasprocesse zu, so machen wir ganz ähnliche Wahrnehmungen wie beim sauren. Analysenreihe 3 und Fig. 48 geben das Bild einer kalten Charge, wie sie in der ersten Zeit des Thomasirens geblasen wurde und jetzt nur noch da Anwendung findet, wo der Phosphorgehalt des Roheisens nicht auf die heute wünschenswerthe Höhe gebracht werden kann. In den ersten 6 Minuten verbrennt das Silicium bis auf einen ganz geringen Rest, neben ihm das Mangan; der Kohlenstoff nimmt erst zu, verbrennt aber, wie beim Bessemerprocess, mit grosser Heftigkeit, nachdem das Silicium den Sauerstoff nicht mehr beansprucht, bezw. die Temperatur die nöthige Höhe erreicht hat. Der Phosphorgehalt ändert sich nur wenig bis zum Schlusse der Entkohlung; dann aber fällt er rasch bis auf weniger als 0,1 %; es steht nichts im Wege, ihn bis auf Null herabzubringen,

als der mit der längeren Blasedauer wachsende Abbrand. Ein geringer Phosphorgehalt, welcher das Erzeugniss nicht schädigt, wird deshalb meist im Erzeugniss belassen. Reihe 4 und Fig. 49 stellen eine Thomascharge mit hoher Anfangstemperatur dar. Der Siliciumgehalt ist so gering, dass er für die Wärmeentwicklung nicht sehr in Betracht kommt; das Eisen muss deshalb sehr hitzig eingeschmolzen sein. Der Phosphorgehalt ist höher wie vorhin und nimmt in unserem Beispiel schon während der ersten 2 Minuten etwas ab; die Kohlenstoffverbrennung verläuft von Anfang an mit grosser Geschwindigkeit und erst nach ihrer Beendigung kommt auch hier der Phosphor an die Reihe.

Es bleibt jetzt noch zu erörtern, in welchem Zusammenhange die optischen Erscheinungen und die Schlackenprobe mit dem Verlaufe des Processes stehen. Das ununterbrochene Spektrum verdankt seine Entstehung den ausgeworfenen glühenden Körpern. Sobald die Temperatur eine Höhe erreicht, bei welcher die im Ofenfutter enthaltenen Alkaliverbindungen verdampfen, treten auch deren Linien auf. Da diese Hitze aber noch nicht ausreicht, auch die Schwermetalle zu verdampfen, so können auch deren Spektren nicht sichtbar werden. Ist aber die Temperatur durch Ueberhitzen beim Einschmelzen und durch Siliciumverbrennung genügend erhöht worden, so dass den aus dem Birnenhals entweichenden Gasen Mangan- und Eisendämpfe beigemischt sind, so erzeugen sie die uns bekannten glänzenden grünen Mangan-, sowie die weniger gut sichtbaren Eisenlinien und verbrennen mit der hinzutretenden Luft zu braunem Rauch. Die Dämpfe entströmen also nur gemischt mit reducirenden, bezw. indifferenten Gasen dem Ofen; kein Sauerstoff geht ungenutzt durch das Bad. Wäre dem nicht so, so müssten diese Metalldämpfe bereits im Converter verbrennen und könnten keine Spektren erzeugen. Dieser Fall tritt ein, sobald der Process sich seinem Ende nähert, wenn die leicht oxydablen Stoffe aus dem Bade verschwunden sind und dieses selbst sich mit Eisenoxydul gesättigt hat. Die Lösung von Eisenoxydul im Bade ist erst möglich, wenn die leichter oxydablen Stoffe bis auf geringe Reste verschwunden sind; denn sonst müssten sie das Eisenoxydul reduciren, und die Desoxydation am Schlusse wäre überflüssig. Man kann zwar so blasen, dass eine Aufnahme von Sauerstoff in's Bad nur in minimalen, Rothbruch noch nicht erzeugenden Mengen statthat; man muss dann aber vor vollständiger Entkohlung das Blasen unterbrechen und direkt auf das gewünschte Endprodukt (also ohne Rückkohlen) arbeiten. Dieses unstreitig schwierige und bezüglich der Beschaffenheit des Erzeugnisses weniger sichere Verfahren, war in der Entwicklungsperiode des Bessemerprocesses in Oesterreich und Sachsen, vielleicht auch anderwärts, und ist noch jetzt in Schweden theilweise in Anwendung.

Von der Richtigkeit vorstehender Theorie kann man sich auf zweifache Weise durch den Augenschein überzeugen. Schaut man während des Blasens von oben her in die Birne, so kann man deutlich ihre Innenwände mit allen Fugen und anderen Einzelnheiten erkennen; man sieht deutlich, dass die mächtige, scheinbar aus dem Converter herausschlagende Flamme ihre Wurzel an der Birnenmündung hat, wo erst die Luft Zutritt zu den brennbaren Gasen findet. Würde

die Verbrennung bereits im Ofen vor sich gehen, so müsste die undurchsichtige Flamme und der Rauch das Innere verdecken. Kippt man ferner während der Kochperiode die Birne soweit, dass eine Düse oberhalb der Badoberfläche mündet, so findet sofort die Verbrennung der Gase und Metalldämpfe im Ofen statt, und die Metallspektren verschwinden; richtet man den Ofen wieder auf und zwingt so alle Luft durch das Bad zu gehen, so treten die Linien sofort wieder auf. Wir erkennen also, dass erst nach vollkommener Oxydation der Nebenbestandtheile des Eisens und nach erfolgter Sättigung des Bades mit Eisenoxydul Sauerstoff durch dasselbe hindurchtreten und die Manganlinien zum Verschwinden bringen kann, und dass umgekehrt das Auslöschen dieser Linien ein Merkmal für die Beendigung des Processes ist.

Die Schlackenprobe, über deren Ausführung bereits oben gesprochen wurde, hat sich wohl nur in Deutschland und Oesterreich verbreitet, und auch da wird sie nicht von allen Werken benutzt; denn sie ist nur dort anwendbar, wo man mit hochmanganhaltigem Eisen arbeitet.

Entnimmt man in der Kochperiode mit Hilfe des Spiesses eine Schlackenprobe, so zeigt diese grau- bis bräunlichgelbe Farbe, an der Oberfläche sowohl wie auf dem Bruche; je weiter der Process vorschreitet, desto dunkler braun ist die Probe an der Oberfläche, während sie nach dem Erkalten auf dem Bruche noch die ursprüngliche grünlich- bis erbsgelbe Farbe behalten hat. Gewöhnlich wird der Process unterbrochen, wenn der Spiess leberbraune Oberfläche zeigt. Ist das Metall vollständig entkohlt oder gar überblasen, so läuft die Probe pflaumenblau an und ist durch und durch schwarz.

Diese auffällige Farbenveränderung ist auf folgende Weise zu erklären. Die Bessemerschlacke besteht beim Verblasen manganreichen Eisens fast ausschliesslich aus Mangansilikat, und zwar anfangs aus einem Trisilikat; weiterhin sinkt der Kieselsäuregehalt, und am Ende ist sie fast genau Bisilikat. Der zuerst äusserst geringe Gehalt an Eisenoxydul wächst allmählich und erreicht gegen Ende des Processes etwa ein Fünftel bis ein Viertel des Manganoxyduls. Dieses Eisenoxydul oxydirt sich, falls die Schlacke amorph ist, wie der Ueberzug am Probespiess, in der Hitze, sobald es mit Sauerstoff in Berührung kommt, zu Eisenoxyd und veranlasst auch ein Molekül Manganoxydul zu gleichartiger Umwandelung. Diese Oxyde sind es, welche die oberflächliche Färbung der Probe hervorbringen. Sie ist um so dunkler, je mehr die Schlacke Eisenoxydul enthält. Ist zu Ende des Processes das Metallbad mit Eisenoxydul gesättigt, so muss bei weiterem Blasen sämmtliches neu entstehende Eisenoxydul in die Schlacke gehen und diese in ihrer ganzen Masse schwarz färben.

Aus Vorstehendem ergiebt sich gleichzeitig ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Bessemerprocesse und den vorher besprochenen Frischprocessen. Die Oxydation des Kohlenstoffes und der anderen Stoffe ist niemals eine indirekte; nie findet sie mit Hülfe der Schlacke, bezw. in ihr gelösten Eisenoxyduloxydes statt, sondern stets unmittelbar durch den Luftsauerstoff. Wäre ersteres der Fall, so müsste die Schlacke von vornherein schwarz und basisch sein. Schwarze Farbe hat sie aber nur dort, wo das Rohmaterial nicht Mangan genug

enthält, um eine Manganschlacke zu bilden. Dort ist natürlich die Schlackenprobe ebensowenig anwendbar, wie bei dem mit erdbasischen Schlacken arbeitenden Thomasprocess.

e. Die Erzeugnisse der Birnenprocesse. Das Eisen. Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Erzeugnisse des Bessemer- und des Thomasprocesses in ihrer Zusammensetzung und damit auch in ihren Eigenschaften sehr mannigfaltiger Art sind. Sie schwanken nach dem Rohmaterial und nach der Art der Arbeit vom weichsten Flusseisen bis zum harten Stahl, der zu Werkzeugen geeignet ist; doch überwiegen die weichen Sorten der Menge nach die harten ganz ausserordentlich. Lange Zeit war auf dem Wege des Thomasirens nur weichstes Eisen mit Sicherheit von ausgezeichneter Qualität zu erzeugen, während das harte Metall dem Bessemern verblieb. Nach Einführung des Rückkohlens mit Kohlenstoff ausserhalb der Birne ist auch hierin das jüngere Verfahren dem älteren ebenbürtig. Ein Uebelstand haftet den härteren Flusseisensorten und dem Flussstahl an; sie sind nicht oder ungenügend schweissbar. Nachdem man aber in der Behandlung des Flusseisens längere Erfahrungen gesammelt hat, ist es gelungen, wenigstens die weichen Sorten zu schweissen und damit dem Schweisseisen manches bis dahin beherrschte Gebiet zu entreissen; denselben Erfolg hatte die Wahl geeigneterer Qualitäten für manche Zwecke, z. B. zum Kesselbau und zu Eisenkonstruktionen, so dass das durch frühere Missgriffe in Misskredit gerathene Flusseisen sich heute der verdienten Anerkennung erfreut. Nur für die Herstellung von Formguss kann es, seines höheren Gasgehaltes wegen, noch nicht den Wettbewerb mit dem Herdofen- und dem Tiegelflusseisen aufnehmen.

Die Eintheilung des Birnenflusseisens erfolgt meist nach der Härte und zwar nach der Neuberger Skala, welche von 1,50 Proc. bis zu minimalen Kohlenstoffgehalten reicht. Da die harten Sorten nur wenig erzeugt werden, hat man an manchen Orten eine andere, nicht soweit, nur von 0,65 Proc. Kohlenstoff abwärts reichende Skala eingeführt.

Nach der erstgenannten Eintheilung unterscheidet man:

No.	Kohlenstoffgehalt.	Eigenschaften und Verwendung.
1	1,50—1,38 %	wird fast nie erzeugt.
2	1,38—1,12 %	
3	1,12—0,88 „	sehr harter Stahl; nicht schweissbar. Zu Federn und feinen Werkzeugen.
4	0,88—0,62 „	harter Stahl; nicht schweissbar. Zu Federn und schneidenden Werkzeugen.
5	0,62—0,38 „	weicher Stahl; schwierig schweissbar. Zu Schienen, Radreifen, Bohrern.
6	0,38—0,15 „	hartes Eisen; besser schweissbar. Zu Schienen, Achsen und Radreifen.
7	0,15—0,05 „	weiches Eisen; gut schweissbar. Zu Waffen, Blechen, Nieten und Maschinentheilen.

Um noch zahlreichere Abstufungen zu erhalten, setzt man der Nummer noch h oder w zu und nennt sie dann harte und weiche No. x; diese Sorten stehen dann über oder unter dem mittleren Kohlenstoffgehalte der Nummer.

Beispiele:	C	Si	Mn	P
sehr harter Stahl von Graz	1,03	0,02	0,25	0,09
Werkzeugstahl von Fagersta	0,70	0,03	0,26	0,023
Flusseisen für Achsen von Seraing	0,49	0,09	0,60	0,07
„ für Schienen von Osnabrück	0,19	0,50	0,87	0,14
„ für Bleche von Fagersta	0,09	0,01	Sp.	0,025
Thomasflusseisen von Witkowitz	0,10	Sp.	0,20	Sp.

Die Schlacke. Die Bessemerschlacke ist immer sehr reich an Kieselsäure; sie enthält davon mindestens 40, zuweilen sogar 80 %. Das Verhältniss des Säuresauerstoffes zum Basensauerstoffe schwankt danach zwischen 7,6 : 1 und 1,75 : 1. Der Säuregehalt pflegt um so grösser zu sein, in je höherer Temperatur der Process verläuft; das ist theils auf den grösseren Verschleiss des Futters, theils auf die unter denselben Umständen verminderte Oxydation der Metalle zurückzuführen; denn je energischer der Kohlenstoff oxydirt wird, desto weniger Sauerstoff lässt er zum Verbrennen von Metall übrig; desto eher können sogar Metalloxyde reduzirt werden. Da, wo man mit manganreichem Eisen arbeitet, ist der Eisenoxydulgehalt der Schlacke in der ersten Zeit nur gering, zuweilen Null, nimmt aber gegen das Ende hin zu und erreicht zuweilen dieselbe Höhe wie der Manganoxydulgehalt; meist bleibt er aber erheblich darunter. Eisenoxyd findet sich in Bessemerschlacken nicht. Ihr geringer Thonerde-, Kalk- und Magnesiagehalt stammt aus dem Futter.

Die sauren Schlacken finden nur wenig Verwendung, zumal ihre Menge ohnehin nicht gross ist. Nur da, wo manganhaltige Erze schwierig zu beschaffen sind, aber sehr reiche oder doch kieselsäurearme Gattirungen verschmolzen werden, führt man sie dem Hochofen zu, um dort Mangan zurückzugewinnen. Rasch erkaltete Schlacke ist amorph und glasig, allmählich erkaltete krystallinisch und von steinigem Gefüge.

Beispiele:		SiO_2	MnO	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO
1	Anfangsschlacke	62,64	15,77	1,89	7,98	0,65	0,51
	Endschlacke	64,16	12,80	13,89	5,76	0,74	0,23
		SiO_2	MnO	FeO	Al_2O_3	CaO MgO	
2	Anfangsschlacke	46,78	37,00	6,78	4,65	4,51	
	Endschlacke	47,25	31,89	15,43	3,45	1,84	

Die Thomasschlacke ist zu Anfang gleichfalls reich an Kieselsäure; diese nimmt aber rasch ab, während der Kalkgehalt durch fortgesetzte Verschlackung des Zuschlages steigt. Auch die Phosphorsäure nimmt gegen das Ende hin zu. Von den metallischen Basen überwiegt anfangs das Manganoxydul ebenso wie in der sauren Schlacke; in der zweiten Hälfte des Processes wächst jedoch der Eisenoxydulgehalt so sehr, dass er den an Manganoxydul überschreitet. Besonders hervorzuheben ist, dass auch der Schwefel grossentheils in die Schlacke eingeht und dass neben diesem geringe Mengen Schwefelsäure auftreten, ebenso wie Eisenoxyd neben Eisenoxydul vorkommt. Möglicherweise sind diese beiden Verbindungen erst nachträglich unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft entstanden.

Die basische Schlacke krystallisirt bei langsamem Erkalten besonders schön in grossen dünnen, wahrscheinlich rhombischen Tafeln von der Zusammensetzung $Ca_4P_2O_9$.

Verwendung findet die in sehr bedeutender Menge fallende Schlacke theils im Hochofen behufs Rückgewinnung des Phosphors und als gleichzeitiger Ersatz von Zuschlag, da sie auch kaustischen Kalk enthält, theils als Düngemittel nach vorausgehendem Mahlen zu feinem Mehl. Für letzteren Zweck bevorzugt man die phosphorsäurereiche Schlacke mit möglichst mehr als 20 Proc. Phosphorsäure. Der Gehalt an dieser schwankt zwischen 15 und 23 Proc. und ist durchschnittlich 18 Proc. Zur Erzielung eines hochwerthigen Düngemittels hat Scheibler vorgeschlagen, die erste Schlacke mit höherem Kieselsäuregehalt abzugiessen und unter Zufuhr neuen Zuschlages eine reichere Endschlacke zu erzeugen. Wegen der damit verbundenen Störung des Betriebes macht man aber von dem Vorschlage nur selten noch Gebrauch.

Beispiel:	SiO_2	P_2O_5	MnO	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	S	SO_3
Anfangsschlacke	41,15	0,84	9,03	2,40	—	41,27	4,13	1,12	0,25	0,06
Endschlacke	11,71	18.15	4,05	7,19	2,78	48,19	6,38	1,01	0,09	0,05

Das Gas. Auch in der wechselnden Zusammensetzung der Gichtgase, die freilich wegen der Schwierigkeit des Auffangens nicht viel untersucht sind, drückt sich der Verlauf des Processes aus. Zuerst enthalten sie etwa 90 Proc. Stickstoff, nur Spuren von Kohlenoxyd (bei kaltem Gange), aber verhältnissmässig erhebliche Mengen Kohlensäure und etwas freien Sauerstoff. Mit steigender Temperatur nimmt die Kohlensäure ab, das Kohlenoxyd zu, und zwar so bedeutend, dass der Stickstoffgehalt auf 65 Proc. herabgedrückt werden kann. Der in den Gasen anfangs fehlende Wasserstoff kann natürlich ebenfalls erst nach Zerlegung des Wasserdampfes in hoher Temperatur auftreten. Nach Vollendung der Hitze würde man wieder freien Sauerstoff in ihnen finden.

Die Abfälle der Birnenprocesse, wie Pfannen- und Rinnenschalen, Restblöcke und solche von misslungenen Hitzen u. s. w. werden entweder im Cupolofen wieder eingeschmolzen oder noch besser unmittelbar (soweit sie nicht dafür zu gross sind) in die Birne eingesetzt. Die mit viel Schlacke vermischten Auswürfe, früher eine Last für den Betrieb, da sie sich in grossen, schweren Schalen im Schornstein festsetzten, von wo sie nur schwierig und unter erheblicher Gefahr für die Arbeiter zu entfernen waren, während sie jetzt in wasserberieselten Blechschornsteinen nur noch kleine Kügelchen bilden, übergiebt man am besten dem Hochofen.

IV. Das Glühfrischen.

Während durch die bisher besprochenen Frischprocesse das Roheisen in flüssigem Zustande entkohlt wird, erfolgt bei dem noch zu beschreibenden die Oxydation in starrem Zustande bei Glühhitze. Das eine, von Tunner herrührende und eine Zeit lang zu Donawitz in Steyermark in Anwendung gewesene Verfahren der Glühstahlbereitung, bestehend in andauerndem Glühen von dünnen Stäben weissen Roheisens innerhalb einer Packung von grobem Sande, hat niemals erhebliche Bedeutung besessen, so dass ihm mit dieser einfachen Erwähnung Genüge geschehen ist. Dagegen hat sich ein anderes,

schon von Réaumur mit Erfolg versuchtes Verfahren, das Tempern, ein weites Gebiet erobert. Es beruht, wie der Tunner'sche Process, auf der Erscheinung, dass Roheisen von geeigneter Zusammensetzung, wenn es in glühendem Zustande mit Oxydationsmitteln dauernd in Berührung bleibt, Kohlenstoff verliert. Die Oxydation desselben erfolgt auf Kosten des Sauerstoffgehaltes der Oxydationsmittel, als welches bei dem vorerwähnten Processe atmosphärische Luft, beim Tempern Eisenoxyd und zwar fast ausschliesslich in Gestalt von Rotheisenstein (auch Zinkoxyd hat sich als brauchbar erwiesen), benutzt wird. Sie beginnt natürlich an den Berührungsflächen von Eisen und Temperpulver, erstreckt sich aber nach und nach bis in's Innere der Metallstücke und geht bis zu fast vollkommener Entkohlung. Ein Eisenstück, welches nicht genügend lange der oxydirenden Einwirkung ausgesetzt war, ist nahe seiner Oberfläche fast entkohlt; der Kohlenstoffgehalt nimmt aber nach dem Innern hin zu. Je länger nun der Process anhält, desto weitere Fortschritte macht die Entkohlung auch im Innern. Man muss deshalb annehmen, dass der Kohlenstoff von Molekül zu Molekül durch das starre Eisen wandert, bis er an der Oberfläche vergast wird.

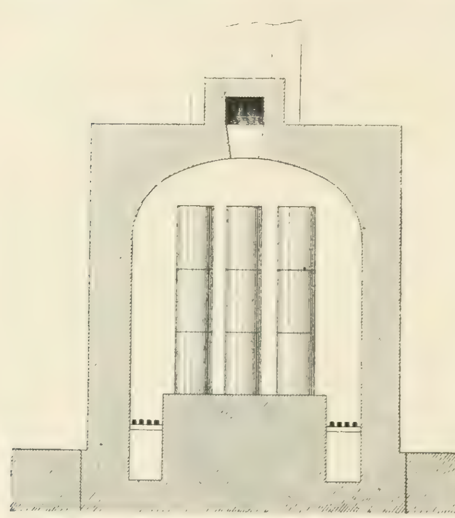
Es ist einleuchtend, dass das Tempern nicht geeignet sein kann, um an Stelle des Puddelns oder der Birnenprocesse zu treten, die in viel kürzerer Zeit weit grössere Mengen besseren schmiedbaren Eisens liefern, wie auch das Verschwinden des Tunner'schen Processes lehrt; wohl aber ist es für die Umwandelung ihrer Form nach bereits fertiger Gebrauchsstücke aus Roheisen in weiche, zähe, bezüglich der mechanischen Eigenschaften solchen aus schmiedbarem Eisen ziemlich nahekommende Gegenstände verwendbar. Man bedient sich seiner zur Herstellung der schmiedbaren Gusswaaren wie Theile von Näh-, Strick- und landwirthschaftlichen Maschinen, Schlosstheile und Schlüssel, Förderwagenräder u. s. w.

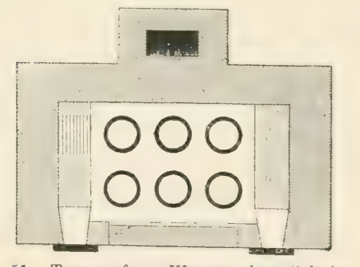
Der oben geschilderten Einwirkung unterliegt nur amorpher Kohlenstoff, weshalb nur weisses Roheisen mit Erfolg getempert werden kann. Die Zusammensetzung desselben ist von der grössten Wichtigkeit. Der Kohlenstoffgehalt soll nicht sehr hoch sein, etwa 3 bis 3,5 Proc., da mit der Menge desselben die Dauer des Glühens wächst. Durch Zusatz von schmiedbarem Eisen beim Einschmelzen sucht man ihn herabzumindern, darf dabei aber nicht aus dem Auge lassen, dass gleichzeitig die Dünnflüssigkeit geringer und die Erzeugung gut ausgelaufener Gussstücke schwieriger wird. Um etwaniger Ausscheidung von Graphit, welcher nicht oxydirt wird, zu entgehen, darf der Siliciumgehalt nur gering sein und soll 0,6 Proc. nicht überschreiten. Dieselbe Grenze gilt für den Mangangehalt, da ein höherer Betrag die Entkohlung ungemein erschwert bezw. verhindert. Auch die Eigenschaft manganreichen Eisens, stark zu schwinden, seine Neigung zum Lungern, zur Annahme von Spannungen und seine grosse Absorptionsfähigkeit für Gase machen die Fernhaltung grösserer Manganmengen zur Notwendigkeit. Ausser dem Kohlenstoff unterliegt kein Bestandtheil der Legirung der Oxydation; ihre Menge bleibt dieselbe; der Procentsatz wächst um ein Geringes. Das ist besonders hinsichtlich des Schwefels und des Phosphors zu beachten, die bekanntlich die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens viel schäd-

licher beeinflussen als die des Roheisens. Man darf deshalb nur sehr reine Roheisensorten verwenden; als bestes Rohmaterial hat sich mit kaltem Winde erblasenes Holzkohlenroheisen erwiesen.

Das Einschmelzen des Eisens erfolgt, wenn es sich um Herstellung kleiner Gegenstände handelt, vielfach im Tiegel, weil es dabei nur wenig verändert wird, höchstens etwas Silicium aus der Tiegelwand aufnimmt. Für Massenerzeugung grösserer Stücke, z. B. von Förderwagenrädern, schmilzt man natürlich im Cupolofen, muss aber dann die unvermeidliche Einwirkung des Umschmelzens auf das Eisen von vornherein in Rücksicht ziehen.

Das Tempern wird entweder in guss-, bezw. flusseisernen Gefässen oder in gemauerten Räumen ausgeführt; letztere sind, trotz des schwierigeren Ein- und Austragens, für gröbere Gegenstände in Gebrauch. Fig. 50 und 51 stellt einen Ofen zum Glühen in Töpfen dar, welche zu je dreien übereinander stehen und von der auf dem Roste erzeugten Flamme allseitig umspült werden.


Fig. 50. Temperofen. Senkrechter Schnitt.


Fig. 51. Temperofen. Waagerechter Schnitt.

Die zu tempernden Gegenstände werden, nachdem der Boden der etwa 0,3 m weiten und 0,5 m hohen Töpfe mehrere Centimeter hoch mit Glühpulver bedeckt ist, mit grösster Sorgfalt und unter Vermeidung jeder Berührung untereinander oder mit der Gefässwand eingelegt; die Zwischenräume füllt man mit Pulver aus, bedeckt sie mit einer Schicht desselben, wiederholt das Einlegen und fährt so bis zu vollständiger Füllung fort; die mit dünnen Deckeln verschlossenen Gefässe werden dann in den Ofen gesetzt. Glüht man in gemauerten Kammern, die von zahlreichen Gaskanälen umgeben sind, so erfolgt das Eintragen auf ähnliche Weise. Ist der Glühraum bis auf einige Späheöffnungen vermauert, so heizt man an und bringt ihn binnen zwei Tagen auf Hellrothglut, erhält ihn auf dieser drei Tage und lässt allmählich, während etwa zwei Tagen, abkühlen. Je grösser die Gussstücke sind und je weiter sie entkohlt werden sollen, desto länger ist die höchste Temperatur einzuhalten. In zu niedriger Temperatur schreitet der Process sehr langsam voran, in zu hoher verbrennen die Gefässe rasch. Das z. Th. reducirte Glühpulver sintert leicht mit den Gussstücken zusammen und verunziert

dieselben. Nach dem Abkühlen und Austragen werden die Stücke auf Weichheit geprüft und geputzt; nicht genügend entkohlte, also noch zu harte Stücke, unterwirft man einem zweiten Glühen.

V. Das Cementiren.

Mit diesem Namen bezeichnet man einen Vorgang, der genau umgekehrt verläuft wie das Tempern; kohlenstoffarme Stäbe reinsten Schmiedeeisens werden in Holzkohlenpulver gepackt und anhaltend geglüht. Sie nehmen aus diesem zunächst an der Oberfläche Kohlenstoff auf und werden zu Stahl. Allmählich dringt der Kohlenstoff in's Innere vor, und nach einer gewissen Zeit sind die Stäbe durch und durch in Stahl verwandelt.

Obwohl der Process vermuthlich bereits 300 Jahre alt ist (Réaumur beschreibt ihn schon 1722 genau in der heutigen Ausführung), so hat er sich doch nur allmählich dort verbreitet, wo man, wie in Sheffield, Remscheid und in Schweden, Stahl von den vorzüglichsten Eigenschaften zur Erzeugung von besten Schneidwaaren bedurfte. Der hohe Preis guten Cemenstahls hat vielfach zur Ersetzung desselben durch andere, billige Sorten geführt und dem Process einen grossen Theil seines Gebietes wieder entzogen.

Als Rohmaterial benutzt man 10—20 mm starke und 50 bis 100 mm breite Stäbe des reinsten im Herde gefrischten schwedischen oder uralischen Eisens; nur für Sorten geringeren Werthes kommt auch bestes Puddeleisen zur Verwendung. Beide Sorten verdanken ihrer Freiheit von Mangan, Silicium und Schwefel wegen die Bevorzugung vor Flusseisen. Nicht selten dient der Process auch nur zur Aufbesserung von Stahl, welcher beim Frischen oder Puddeln im Kohlenstoffgehalt zu niedrig oder zu ungleichmässig ausgefallen ist.

Das Cementirpulver ist stets staubfreie Holzkohle in Körnern von 5—15 mm Durchmesser; die wirksamste soll Laubholzkohle sein; Ersatzmittel dafür hat man noch nicht gefunden.

Der Cementirofen, Fig. 52 u. 53, besteht im Wesentlichen aus einem im Grundriss rechteckigen Rauhgemäuer mit Gewölbe und Schornstein, in das eine oder zwei 0,8—1 m breite, 0,8—1,75 m tiefe und 2,75—3 m lange Kisten aus Sandsteinplatten oder feuerfestem Mauerwerk derart eingebaut sind, dass sie allseitig von den Gasen der unterhalb der Kisten gelegenen Feuerung umspült werden. Fig. 54 stellt einen solchen, in Remscheid gebräuchlichen zweikistigen Ofen dar. Der Rost befindet sich hier unterhalb des freien Raumes zwischen den Kisten; über der Feuerung ist ein Dach angebracht mit nur sovielen Oeffnungen, dass die Feuergase nur z. Th. durch sie abziehen können, der Rest aber unter den Böden der Glühkisten befindliche Kanäle durchströmen muss. So erhalten alle Längswände ein gleichmässiges Feuer. Oberhalb der Kisten vereinigen sich die Gase wieder unter dem Gewölbe und ziehen durch dasselbe nach dem gemeinsamen Schornstein. Einkistige Oefen werden da bevorzugt, wo man nicht sehr grosse Mengen Stahles von gleichem Kohlenstoffgehalt benöthigt; denn es ist nicht möglich, in beiden Kisten gleichzeitig Stahl verschiedener Härte zu erzeugen. Eine Kopfwand der Glühkiste ist mit

einer, durch die Mauer des Ofens nach aussen hin sich fortsetzenden rechteckigen Oeffnung, durch welche Probestäbe zur Beurtheilung des Fortganges der Arbeit gezogen werden können, versehen.

Die Ausführung des Cementirens erfolgt in nachstehend beschriebener Weise: Den Boden der Kisten bedeckt man vorerst mit

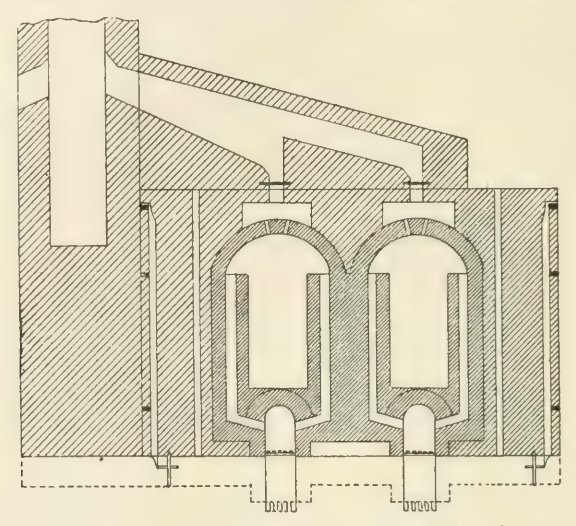


Fig. 52. Einkistiger Cementirofen (Senkrechter Schnitt).

einer Schicht Chamottemehls oder feinen Sandes, damit das Eindringen oxydirender Gase verhindert werde, falls Risse im Boden entstehen oder Fugen sich öffnen sollten. Hierüber kommt etwa 75 mm hoch Holzkohlenpulver, in welches man die erste Lage Stäbe möglichst dicht aneinander, aber doch so, dass sie sich nicht berühren, ein-

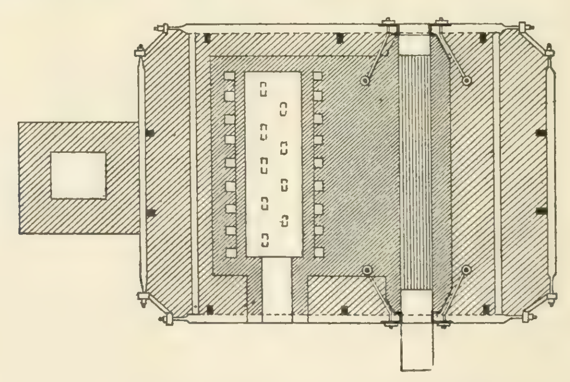


Fig. 53. Einkistiger Cementirofen (Waagerechter Schnitt).

klopft; diese bedeckt man mit Holzkohle, legt die zweite Schicht Stäbe ein und fährt fort, bis die Kiste nahezu gefüllt ist. Der Einsatz beträgt 8—14 t Eisen. Die obersten Lagen enthalten auch die Probestäbe, welche mit einem Ende durch die erwähnten Oeffnungen herausragen. Auf die letzte Kohlenschicht kommt eine Decke von

Ziegelmehl oder Schleifsel zu liegen, hie und da auch noch eine flache Schicht von Chamottesteinen. Ebenso sorgfältig sind die Probeöffnungen zu schliessen. Ist die Füllung u. s. w. vollendet, so werden die Einsteigöffnungen des Rauhgemäuers vermauert und die Feuer an beiden Enden des Rostes entzündet. Zu Beginn feuert man schwach, steigert dann die Temperatur allmählich und erreicht binnen $1^1/_2$—2 Tagen Hellroth- bis Gelbglut (Kupferschmelzhitze), den höchsten zur Anwendung kommenden Hitzegrad, welcher 7—13 Tage erhalten werden muss. Nach Beendigung des Feuerns verzögert man durch Schliessen aller Züge und Thüren die Abhühlung so sehr, dass erst nach etwa 6 Tagen das Austragen beginnen kann. Der Zeitpunkt, zu dem das Feuer gelöscht wird, kann nur durch Beobachtung an den in gewissen Pausen herauszunehmenden Probestäben bestimmt werden. Die Dauer

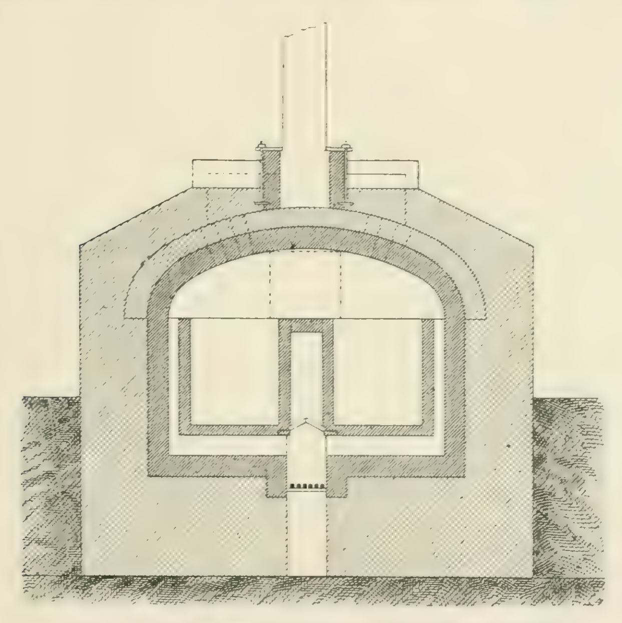


Fig. 54. Zweikistiger Cementirofen (Senkrechter Schnitt).

einer Feuerperiode dauert 2—3, die eines ganzen Brandes einschliesslich Einsetzen und Ausnehmen 3—4 Wochen, so dass in einem Ofen jährlich etwa 12—15 Ladungen cementirt werden können. Das Cementirpulver wird entweder noch einmal benutzt und dann weggethan, oder durch Zusatz von $^2/_3$ frischer Kohle aufgefrischt, da es, wahrscheinlich in Folge zunehmender Dichtigkeit, die Fähigkeit der Kohlenstoffabgabe einbüsst. Von Anderen wird die Ansicht vertreten, dass der Gasgehalt der Holzkohle zur Einleitung des Kohlungsprocesses erforderlich sei, und dass durch den Verbrauch desselben die Kohle unwirksam werde.

In die Theorie des Processes ist erst in der Neuzeit durch Mannesmann's eingehende Versuche etwas mehr Klarheit gebracht worden. Man erklärt den Uebergang des Kohlenstoffes in das Eisen durch Molekularwanderung; denn er erfolgt ganz allmählich von aussen

nach innen. Nach den ersten Tagen des Glühens ist nur die äusserste Schicht gekohlt; allmählich steigt der Kohlenstoffgehalt derselben, und es wird Kohlenstoff an die zunächst darunter liegende abgegeben. Während aussen schon der höchste Gehalt erreicht ist, kann der Kern des Stabes noch unverändert sein; nach und nach wird ein gleich hoher Gehalt auch im Innern erreicht.

Die Zeit, in welcher die äusserste Schicht das Maximum an Kohlenstoff aufnimmt, hängt von der Temperatur, die Zeit bis zur gleichmässigen Kohlung des ganzen Stabes ausser von jener auch von der Dicke des letzteren ab. Uebrigens entspricht jeder Temperatur ein ganz bestimmter Kohlenstoffgehalt, so dass man also beliebig Stahl von verschiedener Härte erzeugen kann; mehr als 1,2 Proc. wird jedoch in der oben als üblich angegebenen Temperatur nicht aufgenommen. Der Schwefelgehalt des Eisens erfährt durch den Process eine Verringerung, der Phosphor- und Siliciumgehalt nicht; letzterer nimmt vielleicht sogar zu.

Die eigenthümliche Erscheinung, dass die cementirten Stäbe von zahlreichen, oft 10 mm und mehr im Durchmesser messenden Blasen bedeckt sind, ist als die Folge der Reduktion eingeschlossener Garschlacke durch den Kohlenstoff anzusehen; ihr verdankt auch das Produkt den Namen Blasenstahl.

Die Aufnahme einer so beträchtlichen Menge Kohlenstoff bewirkt natürlich, dass das Ausbringen grösser ist als der Einsatz. Die Zusammensetzung des Erzeugnisses hängt von der des Rohmaterials, von der Dauer des Glühens und von der angewandten Temperatur ab. Der Kohlenstoffgehalt ist nie so gleichmässig, dass aus den cementirten Stäben ohne weiteres brauchbare Fertigerzeugnisse hergestellt werden könnten; der Verwendung muss vielmehr jederzeit eine die Unterschiede ausgleichende Behandlung, sei es ein Schweissen, sei es ein Umschmelzen, vorhergehen. Auch das Gefüge ist nicht gleichmässig feinkörnig, sondern in der Regel blätterig. Neben dem legirten Härtungs-Kohlenstoff enthält der Cementstahl erhebliche Mengen der nur in heissen Säuren löslichen Modifikation, die wir oben unter dem Namen Carbidkohle kennen lernten.

Ausser der eigentlichen Stahldarstellung und der Verbesserung nicht nach Wunsch ausgefallenen Puddelstahls dient der Process auch zur Erzeugung einer Stahlschicht auf bereits fertigen, aus Schmiedeeisen hergestellten Gebrauchsgegenständen und zum Härten der Näh- u. a. Stahlnadeln. Dieses letztere Verfahren wird Einsatzhärtung genannt.

VI. Die Herdofenprocesse.

Die noch zu besprechenden Darstellungsweisen schmiedbaren Eisens gründen sich auf die Mischung von Eisensorten verschiedenen Kohlenstoffgehaltes (Roheisen und Schmiedeeisen), wodurch sich ein Erzeugniss ergiebt, dessen Kohlenstoffgehalt das Mittel zwischen dem der Rohstoffe bildet. So lange die Feuerungstechnik mit den althergebrachten unzulänglichen Mitteln arbeitete, gelang es nicht, grössere Mengen schmiedbaren Eisens, als ein Tiegel fasst, in flüssigem Zustande zu erhalten, und alle Versuche, den Process im Herde eines Flammofens auszuführen, schlugen fehl, so auch die der Franzosen

Gebr. Martin in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts. Erst durch Anwendung der von William Siemens verbesserten Gasfeuerung gelang die Lösung der Aufgabe in den sechziger Jahren, und mit Recht wird der Process häufig mit den Namen beider Erfinder, Martin und Siemens, belegt.

Heutigentages, wo das Martinverfahren zum verbreitetsten aller Flusseisenprocesse geworden ist, hat es den ursprünglichen Charakter eines Mischverfahrens fast vollständig verloren, und man müsste von Rechtswegen drei Arten unterscheiden; die Unmöglichkeit, scharfe Grenzen zwischen ihnen festzustellen, lassen aber die Anwendung eines Namens für alle noch immer als gerechtfertigt erscheinen.

Solange nur im Tiegel geschmolzen wurde, konnte allerdings von einem blossen Mischen die Rede sein, da die Mitwirkung des Luftsauerstoffes ausgeschlossen war. Sobald man aber den Process auf den Herd des Flammofens verlegte, trat zu diesem ein, wenn auch langsames, theilweises Frischen hinzu. — Die Möglichkeit, sehr hohe Temperaturen zu erzeugen und lange zu erhalten, gestattete den schwer schmelzbaren Bestandtheil der Mischung nunmehr zu vergrössern, so dass er hie und da fast allein noch in Betracht kommt, und das Verfahren sozusagen nur ein Umschmelzen von Schmiedeeisen geworden ist. Auf der anderen Seite hat die Schwierigkeit der Beschaffung geeigneten Schmiedeeisenschrottes zur Steigerung des Roheiseneinsatzes und zur Zufügung oxydirender Mittel geführt, wodurch das Frischen in den Vordergrund tritt und der Uebergang zu einem, unter dem Namen Siemens- oder (nach dem Orte der Anwendung) auch Landoreprocess bekannten Erzfrischverfahren gebildet wird.

So hohen Temperaturen, wie sie im Martinofen dauernd erhalten werden müssen, kann nur das vorzüglichste feuerfeste Material widerstehen; solange man andere taugliche Stoffe nicht hatte, musste der Ofen mit hochkieselsäurehaltigem Material ausgekleidet werden, was die Bildung saurer Schlacken und die Unmöglichkeit der Abscheidung von Phosphor zur Folge hatte. Man war also auf ebenso phosphorarme Rohstoffe angewiesen, wie sie der Bessemerprocess benöthigt. Der Anwendung eines basischen Futters im Converter folgte natürlich sehr bald die Uebertragung desselben auf den Martinofen, so dass auch in diesem phosphorreichere Rohstoffe Verwendung finden können.

a. Die Rohstoffe. Das Roheisen kann sowohl grau als weiss sein; immer aber muss es viel Kohlenstoff enthalten. Silicium- und manganfreies Eisen würde mangels anderer oxydabler Stoffe rasch entkohlen und frühzeitig dickflüssig werden; deshalb wählt man Sorten, deren sonstige Bestandtheile den Kohlenstoff längere Zeit vor Oxydation schützen. Wäre nur Silicium zugegen, so würde sich eine steife, kaum schmelzbare Schlacke bilden; wäre dagegen das Metall manganhaltig und siliciumfrei, so fände durch das Manganoxydul ein sehr rascher Verschleiss des Ofenfutters statt. Man wählt deshalb heute für den sauren Martinprocess phosphor- und schwefelarmes Roheisen mit 2—2,5 Proc. Silicium und 3—3,5 Proc. Mangan bei 3,5—4 Proc. Kohlenstoff. Zum basischen Process verwendet man behufs Einschränkung der ohnehin grossen Schlackenmenge Roheisen mit 1—1,5 Proc. Silicium neben höchstens 1,2 Proc. Mangan. Der Phosphorgehalt ist zwar theoretisch nicht beschränkt; praktisch hat sich aber die Verwendung

sehr phosphorreichen Roheisens nicht bewährt, da es die Erzeugung sehr grosser Schlackenmengen und lange Dauer des Schmelzens bedingt. Man beschränkt ihn deshalb auf etwa $^1/_2$ Proc.

Der Menge nach viel bedeutender als das Roheisen sind die Schmiedeeisenabfälle, meist Enden, Abschnitte, Ausschussstücke von der Verarbeitung oder auch Fehlchargen von der Darstellung des Converterflusseisens, Abfälle reinen Schweisseisens von der Feinblech- und Drahtfabrikation und selbst Luppen von der durch Husgafvel in Finnland wieder aufgenommenen Rennarbeit, die geradezu als Ersatz des mangelnden Schrotts erzeugt werden. Aller dieser Schrott muss phosphorarm sein. Im basischen Ofen kann man dagegen allen Schrott verwerthen, auch solchen von Puddeleisen geringer Qualität mit einigen Zehntelprozenten Phosphor, z. B. alte Eisenschienen, Schmiedeschrott u. s. w., und die Möglichkeit, derartiges, vorher nur in der Schweisseisenerzeugung verwendbares Material, in grossen Massen zu bestem Flusseisen aufzuarbeiten, hat zu der weiten Verbreitung des Martinverfahrens in den letzten zehn Jahren nicht das Wenigste beigetragen.

Als Zuschläge dienen meist hochhaltige Eisenmangan- und Eisensiliciumlegirungen, wohl auch Eisenmangansilicium, ferner Spiegeleisen, deren Aufgabe in der Desoxydation, Entgasung und gegebenenfalls Rückkohlung besteht. Für letzteren Zweck kann hier natürlich ebensogut das Darby-Phönix-Verfahren mit festem Kohlenstoff in Anwendung kommen. Dem Eisenmangan fällt neben der obengenannten nach dem Hörder Verfahren die Aufgabe der Entschwefelung zu. Neben diesen unentbehrlichen Zuschlägen kommen da, wo es gilt, das Frischen zu verstärken oder zu beschleunigen, reiche, reine Eisenerze oder Briketts aus Hammerschlag, mit Kalk als Bindemittel, vor. Der basische Process erfordert zur Verschlackung der Phosphorsäure, wie im Converter, Kalkstein oder gebrannten Kalk.

b. Der Ofen und die Hülfsvorrichtungen. Bezüglich der Einrichtungen zum Giessen des Metalles kann lediglich auf das bei den Converterprocessen Gesagte verwiesen werden; als Abweichung wäre nur zu erwähnen, dass runde Giessgruben in Martinanlagen nicht vorkommen, da sich die gestreckte Form aus der Gestalt der Oefen und deren Anordnung in Reihen von selbst ergiebt. Die Giesspfanne ruht meist in einem Wagen, der sie über den Formen hinführt; seltener hängt sie in einem Krahn, wie die Giesspfannen der Eisengiessereien.

Der Martinofen, Fig. 55, hat, mit wenigen Ausnahmen, den für Schmelzflammöfen üblichen rechteckigen Grundriss. Nur Batho hat bei seiner unten noch zu erwähnenden Bauart sowohl runde als elliptische Grundrisse angewendet, ohne aber viel Nachfolge zu finden. Die Abmessungen wechseln sehr, da es Oefen für Einsätze von 1,5, aber auch von 15 t Gewicht giebt. Die kleineren Oefen bis zu 8 t Fassungsraum sind meist für Stahlformguss bestimmt, wogegen in den grossen Flusseisen zu Blöcken erzeugt wird. Der Herd fällt von den Feuerbrücken nach der Mitte und von der Arbeitsseite nach der gegenüberliegenden, das Stichloch enthaltenden Längswand ab. Die Tiefenlage des Stichloches unter der Arbeitsschwelle ist von wesentlichem Einflusse auf den Grad der Oxydation. Bei geringem Höhenunterschied ergiebt sich ein Herd mit grossem Verhältniss zwischen Badoberfläche

und Metallmenge, also kräftige Oxydation. In der Regel soll die Tiefe des Bades 200 mm nicht überschreiten; nur basische Oefen erhalten wegen der grossen Schlackenmenge bis zu 500 mm tiefe Sümpfe. Der Herd ruht wie der eines Puddelofens auf eisernen freiliegenden Platten, deren mittlere horizontale Lage hat, wogegen die anderen nach den Feuerbrücken hin ansteigen. In dem Hohlraum unter den Platten findet fortwährender Luftwechsel und somit Abkühlung des Herdes statt. Wasserkühlung ist versuchsweise für die Feuerbrücken angewendet worden; wegen zu starker Kühlung des Metallbades hat man sie aber wieder abgeworfen. Das Ansteigen der Sohle setzt sich

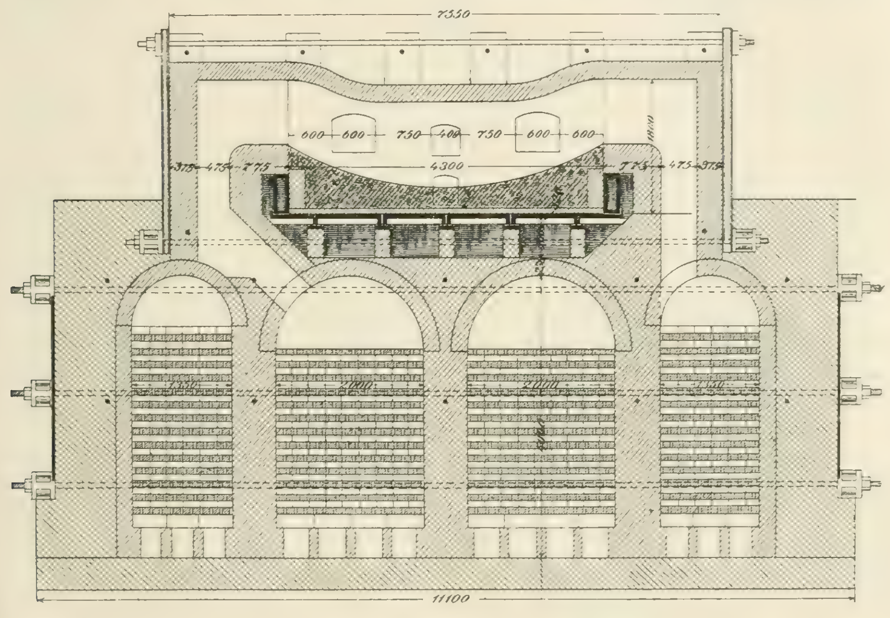


Fig. 55. Martinofen (Senkrechter Längsschnitt).

auch noch in den Gas- bezw. Luftschlitzen fort bis zu den senkrechten, nach den Wärmespeichern führenden Kanälen, damit möglichst alle durch den Zug mit fortgerissenen Schlackentheile vor diesen abgelagert und nicht in die Heizkammern geführt werden. Die letzteren haben ihren Platz gewöhnlich unter dem Ofen, doch rückt man sie neuerdings gern über den Grundriss hinaus, um vor dem Eintritt von Metall bei Durchbrüchen des Herdes geschützt zu sein. Am vollkommensten hat Batho diese Absicht erreicht; er legt die Wärmespeicher nicht mehr unter die Hüttensohle, sondern auf dieselbe seitwärts von den Kopfwänden des Ofens und umhüllt sie, jeden für sich, mit einem Blechmantel, so dass sie aussehen wie kleine Whitwell- oder Cowper-Winderhitzer. Die Kammern für das Heizgas sind durch horizontale ausgemauerte Röhren mit dem Ofenraum verbunden, die Luftkammern aber durch U-förmig gebogene, wodurch die Luft von oben her durch das Gewölbe in den Schmelzraum gelangt. Diese Anordnung macht den sehr lästigen Uebelstand der gewöhnlichen Kammern, dass Risse in den Zwischenwänden Gas und Luft zusammentreten

lassen, dort eine vorzeitige Verbrennung einleiten, wodurch die Wärmeentwicklung im Schmelzraum sehr beeinträchtigt und leicht ein Schmelzen der Kammerfüllungen hervorgerufen wird, ganz unmöglich.

Von der grössten Wichtigkeit ist die Anordnung der Eintrittsöffnungen für Heizgas und Luft, welche eine möglichst rasche und innige Mischung beider Gasströme begünstigen muss. Meist ist die Feuerbrücke von parallelen senkrechten Schlitzen durchbrochen, zuweilen von fünf, der erste, dritte und fünfte für Luft, der zweite und vierte für Gas bestimmt, häufiger von dreien, von welchen nur der mittlere Gas einführt. Ebenso häufig hat die Kopfwand nur zwei Schlitze für Gas, während die Luft durch einen niedrigen, aber über die ganze Breite sich erstreckenden Spalt oberhalb der Gaszuführung bezw. durch quadratische Oeffnungen im Gewölbe eintritt.

Früher huldigte man allgemein der Ansicht, dass es zu höchstmöglicher Erhitzung des Bodens erforderlich sei, die Flammen mit ihm in Berührung zu bringen, und senkte desshalb das Gewölbe stark nach der Mitte hin. Nachdem aber Friedrich Siemens die Theorie von der freien Flammentfaltung aufgestellt und ihre Richtigkeit z. B. an Glaswannenöfen u. a. Erhitzungsvorrichtungen erwiesen hat, ist man zu anderen Gewölbeformen übergegangen. Theils lässt man das Gewölbe nur von den Kopfseiten aus ein Stück abfallen und giebt ihm über dem eigentlichen Schmelzherd horizontale Lage, oder aber man lässt es von der Feuerbrücke aus sofort ansteigen, wodurch es Kuppelform erhält. Letztere ist auch betreffs der Haltbarkeit als die weitaus günstigste anzusehen.

Die Feuerbrücken, das Gewölbe, die Seitenwände und eine Rollschicht auf den Herdplatten werden aus höchst feuerfesten Dinassteinen hergestellt, der Herd aus Quarzsand aufgestampft. An der dem Stichloch gegenüberliegenden Längswand befinden sich die Einsatz- und Arbeitsöffnungen, je nach der Länge des Ofens eine bis drei. Die Thüren sind an Hebeln zum Aufziehen aufgehängt.

Oefen für basischen Betrieb haben auf den Herdplatten eine Rollschicht aus Chamottesteinen, darüber den aus Dolomitmasse aufgestampften Herd; dasjenige Mauerwerk, welches noch mit Schlacken in Berührung kommt, besteht natürlich aus demselben Material, alles andere aber aus Dinassteinen. Der geringen Festigkeit des basischen Mauerwerks wegen kann dasselbe die oberen Theile der Wände und das Gewölbe nicht tragen; erstere stützen sich vielmehr auf Winkeleisen, die an die Mantelplatten angenietet sind. Da, wo basisches und saures Material zusammentreffen, wird eine neutrale Isolirschicht aus Magnesia oder Chromeisenerz eingeschaltet. Behufs Schonung des Herdes durch rechtzeitige Entfernung der Schlacke erhält die Arbeitsseite Schlackenstiche.

c. **Ausführung des Processes.** 1. Im sauer ausgefütterten Ofen. Zunächst wird der Ofen allmählich angewärmt und schliesslich auf die Schmelztemperatur des Schmiedeeisens gebracht, in welcher die Herdmasse oberflächlich sintert und eine dichte, feste Kruste erhält. Dann setzt man das Roheisen ein und schmilzt es behufs Schutzes vor zu raschem Frischen möglichst schnell ein. Der Roheisensatz schwankt, je nach der Grösse des Ofens und nach der Art der Arbeit sehr bedeutend, von 8 bis 55 Proc. des ganzen Einsatzes.

Ist nach dem Losbrechen etwaniger Ansätze die Gewissheit gewonnen, dass alles fliesst, so wird das Bad stark überhitzt und mit dem Eintragen des Schrottes in einzelnen mit der Erhöhung der Schmelztemperatur des Bades allmählich kleiner werdenden Posten begonnen, falls man nicht, wie heute üblicher, schon mit dem Roheisen eine grosse Menge Abfälle oder den ganzen Einsatz in den Ofen gebracht hatte. Bestimmte Regeln können über das Gewicht der alle 20 bis 30 Minuten zu gebenden Sätze nicht aufgestellt werden; es hat sich nach der Grösse des Ofens und nach der Intensität der Heizung zu richten. Die Schlacke soll das Bad bedecken und vor zu energischer Einwirkung der aus demselben Grunde reducirend zu führenden Flamme schützen; wird die Schicht zu stark, so zieht man sie ab. Sie enthält nicht nur die aus dem Roheisen gebildete Kieselsäure, sondern nimmt auch erhebliche Mengen aus dem Futter auf und ist deshalb sehr sauer, sowie bei hoher Temperatur eisenarm, grau von Farbe. Schwarze, eisenoxydreiche Schlacke ist ein Zeichen zu niedriger Temperatur. Vor jedem Zusatz hat man sich durch Umrühren von dem erfolgten Schmelzen des vorigen zu überzeugen. Nach dem Verflüssigen des letzten Zusatzes und nach dem Aufhören der am Aufsteigen von Blasen kenntlichen Kohlenoxydentwicklung schöpft man behufs Feststellung der Beschaffenheit des Bades mit der Kelle eine Probe, giesst sie in eine eiserne Form, plattet das Blöckchen unter dem Dampfhammer aus und zerbricht es. Dieser Bruch sowie der eines ausgeschmiedeten und abgeschreckten Stabes giebt einem geübten Auge genügenden Anhalt zur Beurtheilung. Entspricht das Erzeugniss den Anforderungen, so wird behufs Desoxydation und Entgasung wie beim Bessemerprocess ein Zuschlag von mangan- bezw. siliciumreichem Metall gegeben (letzterer oft erst in der Giesspfanne), der heute seltener in Spiegeleisen als in Eisenmangan sowie in Siliciumeisen besteht. Man trägt die Legirungen in Stücken ein und rührt das Bad, damit die Mischung möglichst gleichmässig ausfalle, nach dem Schmelzen gehörig um; das Abstechen hat nun möglichst bald zu erfolgen, damit nicht abermalige Veränderung eintrete. Dem Abstechen folgt unmittelbar das Reinigen des Herdes von zurückgebliebenen Schlacken- und Eisenresten, das Ausbessern angefressener Stellen, das Säubern des Stichloches und dessen höchst sorgfältig vorzunehmendes Verschliessen von aussen und innen. Die Dauer eines Schmelzens beträgt einschliesslich der Nacharbeiten 5 bis 6 Stunden, so dass vier bis fünf, bei grossen Sätzen auch nur drei Hitzen in einem Tage ausgeführt werden können.

Die chemischen Vorgänge hängen wesentlich von der Temperatur ab; ist sie niedrig, so werden Silicium und Mangan rasch oxydirt, und Kohlenstoff bleibt zurück; ist sie hoch, so schreitet die Entkohlung rasch voran; nur Silicium bleibt im Bade. Die dann erforderliche Entkieselung wird mittels reicher, reiner Eisenerze (Sommorostro- und Moktaerze), die man entweder bald nach dem Einschmelzen des Roheisens oder auch zu Ende des Processes von der Desoxydation zufügt, ausgeführt. Falls mit sehr viel Roheisen gearbeitet wird, fällt den Erzen ein erheblicher Theil der Entkohlung zu bei gleichzeitiger Reduktion etwa der Hälfte ihres Eisengehaltes. Der Eissnverlust ist also recht bedeutend. Der Process ist dann als Erzfrischen

anzusehen und wird der Landoreprocess (s. o.) genannt. Ehemals arbeitete man mit vorgeglühtem Schrott, dessen Glühspan die Rolle der Erze übernahm. Selbst Windströme, eingeführt durch die hohlen, mit feuerfestem Thon überkleideten Zinken eines krählähnlichen Rührers (Patent Würtenberger) hat man behufs Abkürzung der Schmelzdauer zu Hülfe genommen, aber unter erheblich verstärktem Verschleiss des Herdes.

2. Ausführung im basischen Ofen. Um während des Anheizens den Dolomitherd vor dem Herausbrennen des Theeres zu schützen, bedeckt man ihn mit einer dünnen Lage eines Gemisches von gemahlenem Dolomit mit 10 Proc. Dinasmehl, welche zusammenfrittet. Ist der Ofen in Hitze, so breitet man je nach dem Silicium- und Phosphorgehalt 5 bis 10 Proc. des Roheisensatzes an gebranntem Kalk auf den Boden, setzt das Roheisen darauf (oder umgekehrt) und giebt soviel Abfälle zu als der Ofen fasst, wenn möglich den ganzen Einsatz. In 3 bis 4 Stunden ist das Metall soweit niedergeschmolzen, dass die erste, wegen Aufnahme grösserer Mengen Kieselsäure (aus dem Roheisen stammend) dünnflüssige Schlacke abgestochen bezw. abgezogen werden kann. Ihre Entfernung ist wegen des Schutzes des Herdrandes angezeigt. Wenn nach einigen weiteren Stunden sämmtlicher Schrott eingeschmolzen ist, wird abermals Schlacke gezogen und eine Probe genommen; zeigt diese noch zu hohen Phosphorgehalt, so wird etwas basischer Zuschlag und ein Oxydationsmittel in Gestalt von reinem Eisenerz zugegeben; an Stelle beider können auch mit Kalk gebundene Hammerschlagbriketts treten. Es soll dadurch ausser dem Phosphor auch noch zurückgebliebenes Silicium entfernt werden. Hat das Kochen aufgehört, so wird umgerührt, nochmals Probe genommen, die letzte, sehr steife Schlacke abgezogen, desoxydirt, entgast und abgestochen. Die Entfernung der Schlacke ist wegen zu fürchtender Reduktion von Phosphor nicht zu umgehen.

Die Reinigung und Ausbesserung des Herdes, sowie der Verschluss des Stichloches muss beim basischen Process mit besonders grosser Vorsicht erfolgen, damit nicht zu bedeutende Ausfressungen oder gar Durchbrüche eintreten; der Zeitaufwand ist deshalb erheblich grösser als für den sauren Process, und man bringt es nicht über zwei Hitzen im Tag.

Ueber die Theorie ist wenig zu sagen, was nicht schon vom Thomasprocess her bekannt wäre. Da man mit ziemlich hohen Roheisensätzen zu arbeiten pflegt, so bleibt, weil die Verhältnisse für rasche Oxydation von Kohlenstoff und Phosphor besonders günstig sind, leicht etwas Silicium zurück und macht die Anwendung oxydirender Zuschläge nöthig. Das Erzeugniss kann beliebig weit entphosphort werden, aber die Entschwefelung gelingt nicht immer in dem erwünschten Maasse, da das Bad, wie man in Hörde beobachtet hat, sogar Schwefel aus den Feuergasen aufnimmt. Man verstärkt deshalb den Zusatz von Eisenmangan über das zur Desoxydation erforderliche Maass und bewirkt dadurch auch eine Abscheidung dieses Feindes des Erzeugnisses.

d. Die Erzeugnisse. Das Metall kann, wie sich aus dem ganzen Verlaufe des Processes ergiebt, in jeder beliebigen Zusammensetzung erhalten werden; der Phosphorgehalt hängt beim sauren Process wesent-

lich vom Rohmaterial, der Mangan- und Kohlenstoffgehalt von der Dauer und Ausführung des Processes, sowie von der Beschaffenheit und Menge der metallischen Zuschläge ab. Obwohl möglich, ist es doch im Allgemeinen nicht üblich, sehr kohlenstoffreiche, harte Eisensorten im Martinofen herzustellen, es sei denn, dass man sich des Darby'schen Verfahrens zur Rückkohlung bediene. Man überlässt vielmehr die Erzeugung der harten, feinen Werkzeugstahle noch heute dem Tiegelstahlprocess. Dagegen werden sehr weiche, kohlenstoffarme Flusseisensorten, welche theils zu Formguss, theils zu Schmiedestücken (Maschinentheilen u. s. w.) und Walzwerkserzeugnissen, von denen man besonders gute Eigenschaften verlangt, Verwendung finden, in besonders grosser Menge erzeugt. Ziemlich allgemein verbreitet ist die Ansicht, dass sich Eisensorten von genau vorgeschriebener Zusammensetzung wegen des langsamen Verlaufes des Processes im Martinofen viel leichter herstellen lassen, als im Converter. Nachdem aber der Thomasprocess einen so hohen Grad der Vollendung erreicht hat, wird diese Meinung vielfach als Vorurtheil bezeichnet, und thatsächlich ist durch eingehende Versuche auf Rothe Erde bei Aachen bewiesen, dass sich das Thomasflusseisen für Construktionszwecke dem Martinmetall als ebenbürtig an die Seite stellen darf. Hinsichtlich der Schweissbarkeit besteht zwischen dem Flammofen- und dem Converterflusseisen ein Unterschied nicht.

Die Schlacken vom sauren Process enthalten neben Kieselsäure (45 bis 60 Proc.) Eisen- und Manganoxydul, auch geringe, dem Herdfutter entstammende Mengen Kalk, Magnesia und Thonerde. Ihr Silicirungsgrad schwankt zwischen 1,8 und 3,5 und ist bei der Arbeit ohne Erzzusatz im Allgemeinen höher als bei der mit Erz, von dem etwa die Hälfte Eisen in die Schlacke geht.

Die Schlacken vom basischen Process sind natürlich je nach dem Zeitpunkt des Abziehens verschieden zusammengesetzt; die Endschlacken unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Thomasprocesses. Eine Verwendung finden sie ebensowenig wie die vom sauren.

VII. Die Erzeugung des Raffinirstahles und des Tiegelgussstahles.

Die auf dem Wege des Cementirens, Herdfrischens und Puddelns erzeugten Stahlstäbe sind, wie bereits oben hervorgehoben wurde, noch keineswegs geeignet, um aus ihnen Fertigerzeugnisse herzustellen; sie bedürfen vielmehr einer Behandlung, welche sowohl die Unterschiede im Kohlenstoffgehalte als auch im Gefüge ausgleicht. Der älteste Weg ist der von der Behandlung des Frischrohstahls übernommene des Schweissens oder, wie das Verfahren bei Anwendung auf Stahl genannt wird, des Gärbens, Raffinirens, der jüngere der des Umschmelzens.

1. Das Raffiniren. Eine Ausgleichung des Kohlenstoffgehaltes nicht nur im Innern eines Stabes, sondern zwischen mehreren einander berührenden Stäben wird nur dann stattfinden können, wenn der Unterschied nicht zu gross ist. Es ist deshalb unerlässliche Voraussetzung erfolgreichen Raffinirens, dass der Rohstahl, möge er durch Herdfrischen, Puddeln oder Cementiren erzeugt sein, einer vorausgehenden sorgfältigen Sortirung nach der Härte unterliegt. Um diese

zu erleichtern, werden die Stäbe beim Herdfrischen und Puddeln nach dem Ausstrecken abgeschreckt, was grössere Unterschiede im Korn hervorruft. Je nach dem erwünschten Härtegrade des Raffinirstahls ist dann der Rohstahl zu wählen, wobei nicht vergessen werden darf, dass jede Erhitzung mit einem Verlust an Kohlenstoff verbunden ist.

Als Vorrichtung zum Erhitzen bedient man sich der Raffinirfeuer, Fig. 56, denen man behufs Vermeidung einer oxydirenden Atmo-

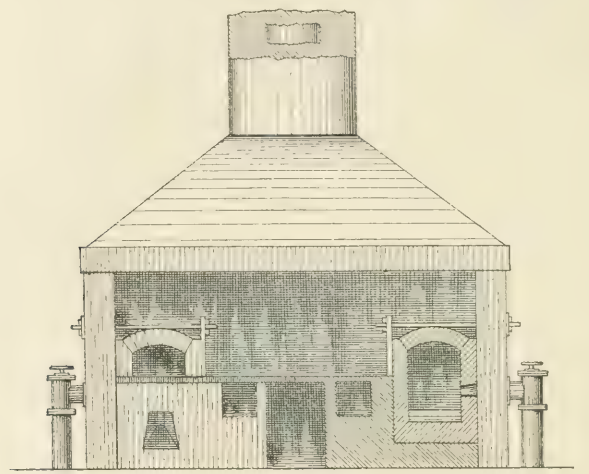


Fig. 56. Raffinirfeuer. (Ansicht und senkrechter Querschnitt).

sphäre, die die Entkohlung begünstigen würde, 500—600 mm tiefe kastenförmige Verbrennungsräume giebt; ein Gewölbe überdeckt sie und hält die Hitze besser zusammen als offene Schmiedefeuer. Die bis zur halben Höhe reichende Vorderwand trägt eine Schaffplatte und ist am tiefsten Punkte der von hinten nach vorn abfallenden Sohle des Feuers mit einem Schlackenstich versehen. Der Wind tritt durch eine Form in einer Seitenwand ein. Gewöhnlich liegen zwei Feuer unter einem gemeinschaftlichen Rauchfang. Als Brennmaterial dient Holzkohle oder sehr reine, gasreiche Steinkohle.

Die auf etwa 50 cm Länge gebrochenen Stahlstäbe werden, nachdem sie erforderlichenfalls noch gerade gerichtet, geschient worden sind, je nach ihrer Dicke zu zweien oder mehreren, unter möglichster Vermeidung von Zwischenräumen zu Paketen (Garben) vereinigt und in eine als Handhabe dienende Zange gespannt. Die vordere Hälfte der Garbe wird in das Feuer gesteckt, auf Hellrothglut erhitzt und dann unter einem sehr schnell schlagenden Hammer geschweisst und gestreckt; dann wird die andere Hälfte ebenso behandelt. Die Stäbe heissen einmal raffinirter Stahl. Man haut sie nun in der Mitte ein, biegt sie zusammen und schweisst die Hälften aufeinander, wiederholt auch dieses Verfahren und erhält so Stahl, der einmal raffinirt und ein- oder zweimal gebogen ist. Seltener werden die Stäbe zerbrochen, von neuem paketirt und geschweisst; man erhält dann zweimal raffinirten Stahl. Durch Paketiren verschiedener Rohstahlarten, z. B. von Herdfrisch- mit Puddelstahl oder Puddel- mit Bessemer- bezw. Martinstahl kann man beliebig

geringere und billigere Sorten herstellen. Da harter Stahl schlecht schweisst, so bestreut man ihn oft mit Schweisspulvern behufs leichterer Verflüssigung der eingeschlossenen Schlacke und des Glühspans; sie bestehen häufig nur aus gepulvertem Lehm oder Thon, zuweilen versetzt mit Glaspulver, Boraxglas oder Alkalien. Wegen des unvermeidlichen Kohlenstoffverlustes giebt man nicht mehr Hitzen als unbedingt nöthig ist. Raffinirstahl schweisst besser als Gussstahl, und das ist der Grund, aus dem er, obgleich das Umschmelzen im Tiegel rascher zum Ziele führt und mit geringerer Einbusse an Härte verbunden ist, noch nicht verdrängt wurde, sondern noch immer in bedeutenden Mengen erzeugt wird.

2. **Das Tiegelstahlschmelzen.** Als Erfinder des Verfahrens gilt der Engländer Huntsman, als Zeitpunkt der Erfindung etwa das Jahr 1770. Dasselbe beschränkt sich auf das blosse Umschmelzen zwecks Ausgleichung der Unterschiede und Entfernung der eingeschlossenen Schlacke. Später ist man in Deutschland weiter gegangen, indem man versuchte, die Härte des Materials durch Zuschlagen von kohlenstoffreichen und -armen Substanzen zu beeinflussen, und sich so dem Mischprocess näherte.

a. Als Rohstoff kann jeder Rohstahl Verwendung finden; eine wesentliche Verbesserung ist aber nur bei Schweissstahl, nicht bei Flussstahl zu erreichen, da dieser ja schon homogen ist. Eine genaue Sortirung nach der Härte ist hier ebenso nöthig, wie beim Raffiniren, doch hat man in der Verwendung derselben grössere Freiheit; denn durch Gattiren lassen sich leichter verschiedene Härten zu einer mittleren ausgleichen wie dort. Die Zuschläge, welche zur Veränderung des Kohlenstoffgehaltes gegeben werden, sind reines Spiegel- und Weissstahlroheisen auf der einen, sehr reines Frischeisen oder Flusseisen auf der andern Seite. Auch Holzkohle kommt in Anwendung. Das Roheisen wird, behufs Erleichterung des Abwägens, oft in Granalien verwandelt. Zur Erzielung besonderer hoher Härtegrade dienen Mangan und Chrom. Als Desoxydationsmittel benutzt man Eisenmangan, zum Entgasen Siliciumeisen, wie bei den übrigen Flusseisenprocessen. Zur Schlackenbildung dienen Braunstein, Gemenge von Tiegelscherben, Glaspulver und Kalk.

Das Brennmaterial ist entweder reiner, nicht zu dichter Koks oder Gas.

Die Tiegel sind Chamotte- oder Graphittiegel vorzüglichster Qualität.

b. Bei Verwendung von Koks schmilzt man in Zugschachtöfen (Windöfen); diese haben einen Grundriss von 40 cm im Quadrat für einen, 42×55 cm für zwei und 55×60 cm für vier Tiegel; ihre Höhe schwankt zwischen 100 und 107 cm. 80 cm über dem die Sohle des Ofens bildenden Roste befindet sich der Fuchs. Die in der Hüttensohle liegende Gichtöffnung ist mit einer Chamotteplatte bedeckt und ein unterhalb der Oefen liegender gemauerter Gang gestattet den Zutritt zu den Aschenfällen und Rosten. — Wo man die Oefen mit Gas heizt, sind Wärmespeicher unbedingt erforderlich, da ohne sie die erforderliche Temperatur nicht zu erreichen ist. Da Gasöfen ausser Brennstoffersparniss den Vortheil bieten, eine grössere Zahl Tiegel gleichzeitig aufnehmen zu können, haben sie in den

grösseren Tiegelschmelzen Deutschlands die Windöfen meist verdrängt. Sie liegen ebenfalls meist unter der Hüttensohle und bilden einen grabenähnlichen, durch Querwände in drei Abtheilungen getrennten Raum, in dem die Tiegel in Gruppen zu je sechs in zwei Reihen aufgestellt werden. Die Wärmespeicher liegen an den Längsseiten. Die eiserne Sohlplatte des Ofens ist mit einer hohen Lage unschmelzbaren Quarzsandes bedeckt, und darauf stehen die Tiegel, welche auf dieser Unterlage nicht ankleben können, je einer vor einer Gaseintrittsöffnung. Damit die Verbrennung möglichst bald und nicht etwa erst in der gegenüberliegenden Heizkammer erfolge, mischt man beide Ströme schon ausserhalb des Ofenraumes. Die Gasströme werden

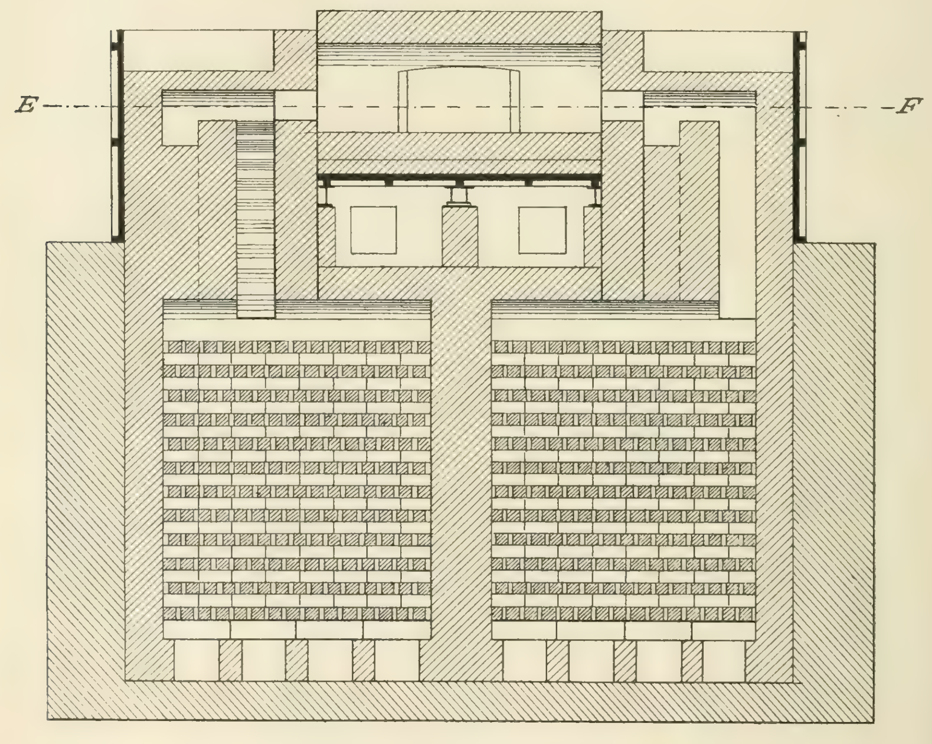


Fig. 57. Oberirdischer Tiegelofen (Senkrechter Längsschnitt A B).

nach dem Boden des Ofens hingeführt, damit die unteren Theile der Tiegel nicht zu kalt bleiben. Zur Abdeckung der Schmelzräume dienen in Eisenbügel gespannte Bogen aus Chamottesteinen.

In Westfalen sind auf einigen grossen Tiegelstahlfabriken oberirdische Tiegelöfen, Fig. 57—59, in Gebrauch, die auf einem grossen Herde 20 bis 35 Tiegeln Platz bieten. Die Wärmespeicher liegen unter dem Ofen und nehmen jeder ein von den beiden Mittellinien des Grundrisses abgegrenztes Viertel desselben ein. Gas und Luft treten durch parallelliegende, nach oben hin sich auf die ganze Breite des Ofens erweiternde Schlote in einen Mischraum, wo die Verbrennung beginnt, und gelangen dann durch die von sieben Oeffnungen durch-

brochene Feuerbrücke auf den mit Tiegeln besetzten Sandherd von 2,0 m Länge und 1,9 m Breite. Es sind über den beiden äusseren Tiegelreihen Oeffnungen ausgespart, durch welche Probestangen in den Tiegel eingeführt werden können. Diese oberirdischen Oefen haben den grossen Vorzug, das Ausnehmen der Tiegel mittels sehr langer, an Ketten aufgehängter Zangen nach der Seite hin zu gestatten, während es aus den in der Hüttensohle liegenden nur nach oben hin geschehen kann, was nicht nur viel anstrengender ist, sondern auch die Arbeiter der ungeheuren Glut der Oefen aussetzt.

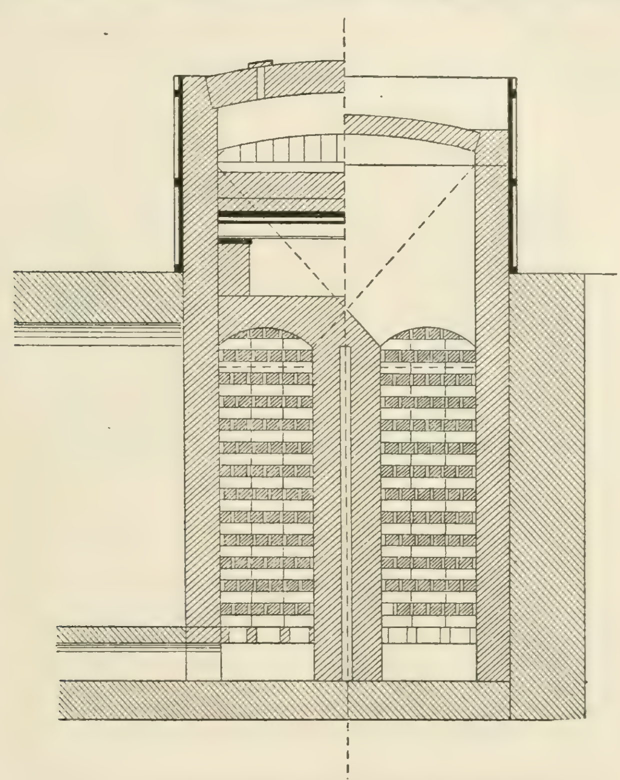


Fig. 58. Oberirdischer Tiegelofen (Senkrechter Querschnitt C D).

Die Gussformen sind, falls es sich nicht um Herstellung von Formguss handelt, gusseiserne Gefässe, wie für die Converterprocesse, aber mit Böden, aus zwei Längshälften zusammengesetzt und durch Ringe und Keile gebunden. Da die Blöckchen sehr klein sind, so muss im Interesse der Gleichmässigkeit der Durcharbeitung beim Schmieden der Querschnitt überall derselbe sein.

c. Behufs Ausführung des Schmelzens werden die aus der Trockenkammer entnommenen Tiegel zunächst sorgfältig gefüllt, damit zwischen den in Würfel von 1 bis 3 cm Seite oder in Plättchen gebrochenen Stahlstückchen möglichst kleine Zwischenräume bleiben; die Füllung wiegt 25 bis 35 kg; kohlende Zuschläge kommen auf den Boden zu liegen; schlackenbildende werden über die Füllung gestreut. Dann setzt man sie mit dem Deckel verschlossen in den

Glühofen, der gewöhnlich ein durch Rostfeuerung beheizter Flammofen ist, wärmt sie auf Rothglut und bringt sie dann möglichst rasch in den bereits hellglühenden Schmelzofen. Trotz intensiver Heizung nimmt das Einschmelzen 2—3 Stunden in Anspruch.

Während der dem Schmelzen folgenden Zeit vollziehen sich verschiedene chemische Reaktionen im Tiegel, von denen besonders die zwischen der im Stahl eingeschlossenen Garschlacke und dem Kohlenstoff durch Gasentwickelung die Aufmerksamkeit auf sich zieht. Ist der Stahl ruhig geworden, so lässt man ihn noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde abstehen und schreitet dann zum Ausgiessen, nachdem man sich durch Eintauchen einer Stahlstange von der Gare des Tiegelinhaltes überzeugt hat. Sobald der Stahl geschmolzen ist, dringt eine Probestange leicht

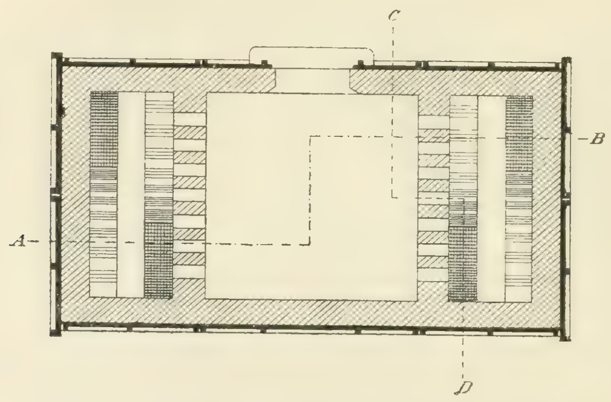


Fig. 59. Oberirdischer Tiegelofen (Wagrechter Schnitt E F).

bis auf den Boden; die Höhe der Temperatur lässt sich aus der Dicke und der Gleichmässigkeit des anhaftenden Stahlüberzuges (Stahl von der richtigen Temperatur ist zu dünnflüssig, um haften zu bleiben), der Grad der Gare aus der Farbe der Schlackenschicht beurteilen; letztere soll grünlichgrau oder graugelb, aber nicht mehr durch Eisenoxydul schwarz gefärbt sein. Ist der richtige Zeitpunkt gekommen, so werden die Tiegel herausgenommen und, falls die Temperatur nicht zu hoch ist, sofort ausgegossen, wobei man zu beachten hat, dass der Strom vor der Füllung der Form nicht unterbrochen werden darf, weil sonst eine unganze Stelle entsteht. Das Giessen grosser Blöcke, zu welchen der Inhalt sehr vieler Tiegel gebraucht wird, erfordert infolgedessen besonders hohe Aufmerksamkeit und Schulung des Giesspersonals. Zu heiss gegossener Stahl zeigt Neigung zum Kochen in der Form und zum Lungern.

Erfolgt das Schmelzen in Schachtöfen, so werden die Tiegel nach dem Einsetzen gefüllt. Das Anwärmen, richtiger Brennen, erfolgt gleichfalls in den Schachtöfen, auf deren Rost sie umgekehrt aufgestellt werden. Haben sie Rothglut erreicht, so stellt man die Tiegel aufrecht auf die über den Rost vertheilten Käse (Unterlagsplatten aus Chamotte, welche die Abkühlung von unten her verhindern sollen), füllt den Ofen unten mit glühendem Brennstoff, schüttet mit Hülfe eines Trichters die Beschickung in den Tiegel, legt den Deckel auf,

füllt bis obenhin Koks nach und deckt den Ofen zu. Der Zug muss so stark sein und der Rost immer so rein gehalten werden, dass die höchste Temperatur in möglichst kurzer Zeit erreicht wird. Ist der Stahl gar, so erfolgt das Ausheben des oben nicht mehr von Koks umgebenen und deshalb leicht mit der Zange zu fassenden Tiegels. Die Arbeiter sind hierbei, gleichwie beim Probenehmen, gegen die starke Glut durch dicke, aus vielen Zeuglagen bestehende und genässte Kleider vom Fusse bis zum Kopfe, sowie an den Armen geschützt.

Die Tiegel werden ein zweites und auch, falls möglich, ein drittes Mal gebraucht, erhalten aber jedesmal geringere Ladungen, damit die Schlackendecke immer an eine andere Stelle zu liegen kommt; der Einsatz beträgt zuerst gewöhnlich 30 kg, dann 25 kg und zuletzt 16 kg. Der Brennstoffaufwand beläuft sich bei Schachtofenbetrieb auf 250—300 kg Koks, bei Flammofenbetrieb auf 120 bis 160 kg Steinkohle für je 100 kg Stahl, in letzterem Falle also erheblich weniger.

d. An den chemischen Vorgängen im Tiegel nehmen Theil: das Silicium und der Kohlenstoff des Metalles, der Sauerstoff von diesem eingeschlossener Garschlacke und etwaniger Oxydhäute, der Graphit, die Kieselsäure und der Schwefel der Tiegelmasse. Je nach der Zusammensetzung der letzteren werden also die Veränderungen des Metalles sehr verschieden sein. Grossen Einfluss übt ferner die Temperatur aus.

In reinen Thontiegeln wirkt während des Einschmelzens das Silicium, in höherer Temperatur der Kohlenstoff des Einsatzes reducirend auf die Sauerstoffverbindungen; Silicium und Kohlenstoff nehmen also zunächst ab, letzterer um so mehr, als er auch reducirend auf die freie, amorphe Kieselsäure der Tiegelwandung wirkt, wodurch der Siliciumgehalt wieder gesteigert wird. In reinen Thontiegeln ist diese Zunahme aber sehr gering, woraus geschlossen werden muss, dass die gebundene Kieselsäure nicht angegriffen wird. Der in Form von Schwefelkies in der Tiegelwand sehr fein vertheilte Schwefel geht z. Th. in das Metall und schädigt es merklich; nur bei Gegenwart von viel Mangan wird etwas als Schwefelmangan in die Schlacke geführt. Im übrigen verhält sich Mangan fast neutral; aus einem Braunsteinzuschlag wird aber immer ein Theil reducirt; nur bei sehr saurer Schlacke wirkt es auch reducirend auf Kieselsäure.

Aus den kohlenstoffhaltigen Wänden der Koksthon- und der Graphittiegel geht zwar stets eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlenstoff in den Einsatz über; er verbleibt aber nicht in demselben, sondern trägt zur Siliciumreduktion bei, wie aus dem Betrage der Siliciumzunahme hervorgeht. Es scheint, dass die im Koks und im Graphit enthaltene freie Kieselsäure der Reduktion besonders leicht unterliegt. Dass diese Reaktion durch hohe Temperatur verstärkt wird, ist bei dem bekannten Verhalten beider Elemente zum Sauerstoffe selbstverständlich. Die Kohlenstoffaufnahme wächst natürlich mit dem Kohlenstoffgehalte des Tiegelmaterials.

Mit Kohlenstoffgehalt fast gesättigtes Roheisen (3,5 Proc.) nimmt beinahe keinen, Stahl- und Schmiedeeisen aber bei jedem Schmelzen etwa 0,2 Proc. Kohlenstoff, an Silicium sogar 0,3 Proc. auf.

Durch die erhebliche Reduktion von Kieselsäure wird sehr viel Kohlenoxyd entwickelt, das 1¼fache vom Stahlvolumen für je 0,1 Proc. Silicium. Ob dieses Gas vollständig entweicht, ist fraglich; wahrscheinlich wird durch die von den anderen Flusseisenprocessen her bekannte Wirkung des Siliciums ein Theil zurückgehalten, bezw. an der Blasenbildung gehindert. Da das Silicium die Güte des Stahles vermindert, so muss das Bestreben dahin gehen, möglichst kohlenstoffarme Tiegel zu verwenden.

e. Die Erzeugnisse. Die hohen Kosten des aus guten Rohstahlen (also nicht durch Mischen für Formgusszwecke hergestellten) erzeugten Tiegelgussstahles lassen ihn nur für solche Verwendungszwecke noch in Betracht kommen, die sehr hohe Anforderungen an das Material stellen; für diese ist er aber auch nicht durch billigere Sorten zu ersetzen. Der Kohlenstoffgehalt wechselt je nach der Verwendung; Stahl für sehr harte Werkzeuge, wie Feilen, Drehstähle, Grabstichel, enthält 1 bis 1,2 Proc., für Bohrer, Schneidbacken u. s. w. 0,8 bis 1 Proc., Meissel, für Prägestempel 0,75 Proc., für Läufe von Schusswaffen 0,55 Proc. Die meisten Gussstahle haben 0,3 bis 0,5, selten nur 0,1 Proc. Silicium; der Mangangehalt schwankt, abgesehen von den Spezialstahlen, von Spuren bis 1 Proc.; der Phosphor- und Schwefelgehalt soll möglichst gering sein und einige Zehntausendtheile nicht überschreiten; es sei denn, dass der Stahl zu Formguss bestimmt ist. Der Gehalt an Kupfer, Kobalt und Nickel ist in der Regel niedrig; eine Ausnahme machen nur die neuerdings für Kriegszwecke erzeugten Legirungen Nickelstahl und Kupferstahl, ferner die sehr harten Wolfram- und Chromstahle. Die feinsten Sorten sind nur aus Cementstahl zu erzeugen.

Die Schlacke ist immer sauer, enthält an Basen vorwiegend Thonerde und Manganoxydul, sowie die übrigen Erden und die Alkalien der Tiegelmasse. Der Kieselsäuregehalt beträgt zwischen 40 und 50 Proc.

Statistik der Erzeugung schmiedbaren Eisens.

Deutschland (einschl. Luxemburg).

	Schweisseisen	Flusseisen		Schweisseisen	Flusseisen
1867	642 000 t	89 000 t	1886	1 415 611 t	1 376 356 t
1872	1 180 000 t	189 000 t	1888	1 644 443 t	1 862 676 t
1878	975 000 t	463 000 t	1890	1 559 063 t	2 232 099 t
1883	1 409 000 t	1 061 000 t			

Hiervon lieferten 1888

	Schweisseisen	Flusseisen		Schweisseisen	Flusseisen
Preussen	1 348 114 t	1 642 336 t	Baden	1 027 t	—
Bayern	86 250 t	6 492 t	Braunschweig	7 700 t	—
Sachsen	33 440 t	24 657 t	Elsass-Lothr.	156 858 t	106 890 t
Württemberg	5 085 t	-	Uebr. dtsche St. u. Luxemburg	5 969 t	82 301 t

Oesterreich-Ungarn. Die offizielle Statistik enthält keine Angaben hierüber.

Belgien.

	Schweisseisen	Flusseisen
1886	519 094 t	137 771 t
1887	603 579 t	191 445 t
1888	547 818 t	185 417 t
1889	577 204 t	214 561 t

		Schweisseisen	Flusseisen
Frankreich.	1886	668032 t	407955 t
	1887	648884 t	476183 t
	1888	662590 t	492908 t
	1889	699750 t	638913 t
Italien.		Schweisseisen	Flusseisen
	1886	161633 t	23760 t
	1887	172834 t	73262 t
	1888	176769 t	117785 t
	1889	181623 t	157899 t
Russland.		Schweisseisen	Flusseisen
	1886	415866 t	188920 t
	1887	484375 t	120210 t
	1888	364861 t	222470 t
	1889	431266 t	263936 t
Schweden.		Schweisseisen	Flusseisen
	1886	237130 t	78231 t
	1887	255834 t	111114 t
	1888	437146 t	114561 t
	1889	419762 t	136324 t
Grossbritannien.		Schweisseisen	Flusseisen
	1883	2773680 t	2041000 t
	1886	1642870 t	2301000 t
	1887	1729000 t	3095000 t
	1888	2063500 t	3298000 t
	1889	2290000 t	3627000 t

und zwar in nachbenannten Bezirken 1888:

	Schweisseisen	Flusseisen
Staffordshire und Worcester . . .	840300 t	611700 t
Schottland	242900 t	
Cleveland u. New-Castle	394200 t	840200 t
West- u. Süd-York	200200 t	282500 t
Lancasshire, Cheshire u. Cumberland	200200 t	701000 t
Süd-Wales	59000 t	862000 t
Shropshire	52900 t	—
Derbyshire	45800 t	—
In anderen Bezirken	28500 t	—

		Schweisseisen	Flusseisen
Nord-Amerika.	1886	1473000 t	2604000 t
	1887	2327000 t	3392000 t
	1888	2174000 t	2942000 t
	1889	2345000 t	3439000 t

Aluminium.

Magnesium, Natrium.

Geschichtliches. Das Aluminium, das Metall der Thonerde, ist erst in diesem Jahrhundert entdeckt worden, und hat ungeachtet aller auf seine Gewinnung gerichteten Bemühungen lange Jahre nur eine bescheidene Rolle gespielt, bis es in neuester Zeit nach Ueberwindung der technischen Hindernisse, welche seiner Herstellung im Wege standen, den Anschein gewinnt, als ob der grösste Theil der vor mehr als sechzig Jahren an seine Entdeckung geknüpften überschwenglichen Hoffnungen sich verwirklichen solle.

Als Davy 1807 und 1808, unter Benutzung der Elektricität als zerlegenden Kraft, die Herstellung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden gelungen war, verfolgte er, freilich ohne zum Ziele zu gelangen, den naheliegenden Gedanken, auch aus der Thonerde, dem Hauptrepräsentanten der eigentlichen Erden, ein Metall abzuscheiden. Oerstedt stellte dann 1824 das Chloraluminium her und zersetzte es durch Kalium-Amalgam, wobei er höchst wahrscheinlich das Aluminium bereits unter Händen gehabt hat, ohne es indessen bestimmt zu erkennen. Auf seine Veranlassung nahm Wöhler in Göttingen, dem das Verdienst der Entdeckung zugesprochen wird, 1827 die Versuche mit Erfolg wieder auf. Zuerst, als er die Zersetzung in einem Porcellantiegel vornahm, dessen Deckel wegen der Heftigkeit der Reaktion mit einem Drahte festgebunden war, erhielt er nur graues Aluminiumpulver; später im Jahre 1845 auch glänzende Kügelchen, als er den Versuch in der Weise umänderte, dass ein einseitig geschlossenes Rohr von Eisen oder Platin mit Chloraluminium beschickt wurde, dessen Dämpfe beim Erhitzen über ein mit Kalium gefülltes Platinschiffchen hinstrichen.

Das Verdienst, die Aluminiumgewinnung zuerst industriell durchgeführt zu haben, gebührt H. Ste. Claire Deville. Er konstatirte die wertvollen technischen Eigenschaften des Metalles und berichtete 1854 und 1856 der Pariser Akademie über seine Versuche, bei denen er sich des billigeren Natriums statt des Kaliums bediente und die kleinen Aluminiumkügelchen unter dem schwerer flüchtigen Doppelsalze Chloraluminium-Chlorkalium zusammenschmolz. Durch die materielle Unterstützung des Kaisers Napoleon III. wurde es Deville ermöglicht, in der Fabrik zu Javelle bei Paris Versuche in grösserem Massstabe auszuführen, deren Resultate auf der Pariser Weltausstellung 1855 figurirten. Später verband er sich mit Paul Morin, Debray und den Gebrüdern Rousseau. Die Aluminiumgewinnung wurde bald von der Fabrik der letzteren zu La Glacière bei Paris wegen Belästigung der Nachbarschaft durch die entweichenden Gase, in weitere Entfernung von der Hauptstadt, nach Nanterre und 1858 nach Salindres bei Alais verlegt, wo statt des Chloraluminiums das Doppelsalz Chloraluminium-Chlornatrium zur Herstellung des Aluminiums verwandt wurde.

Anfangs kostete das Kilogramm Aluminium 3000 Francs. Die Bemühungen billigeres Rohmaterial (Chloraluminium und Natrium) zu gewinnen, riefen bald die Bauxit- und Kryolithindustrie in's Leben, durch deren Erfolge der Preis des Aluminiums bald auf 200 Francs herunterging. Ausser der von Merle und Usiglio

geleiteten Fabrik bei Salindres wurde eine zweite von den Gebrüdern Tissier zu Amfreville-la-mivoie bei Rouen und eine weitere von Lothian Bell zu Washington bei Newcastle-on-Tyne errichtet, welche aber bald wieder eingingen.

Inzwischen hatte sich das Kunstgewerbe des neuen Metalles bemächtigt und auf der Londoner Weltausstellung 1862 und der zweiten Pariser 1867 wurde dasselbe zu den mannigfachsten Gegenständen verarbeitet vorgeführt.

Obgleich sich seit der Mitte der siebenziger Jahre die Erfindungen und Patente auf dem Gebiete der Aluminiumgewinnung drängen, blieb doch die Fabrik zu Salindres die einzige, welche durch die „Société de l'Aluminium" zu Paris metallisches Aluminium auf den Markt brachte und zwar jährlich etwa 2400 kg zum Preise von 100 bis 120 Mark je nach der Reinheit. Noch 1883 konnte sich Weldon dahin äussern (Journ. Soc. of Chem. Ind. **1883**, 368), die von Pechiney, dem damaligen Direktor von Salindres, eingeführten Verbesserungen zur wohlfeileren Herstellung des Chloraluminium-Chlornatriums repräsentirten den einzigen Fortschritt in der Aluminiumgewinnung seit 25 Jahren; überdies halte er eine weitere Verbilligung des Aluminiums, soweit es das Deville'sche Verfahren angehe, nur möglich durch weitere Fortschritte in der Gewinnung der Rohmaterialien (Chloraluminium-Chlornatrium und Natrium) oder durch Ersatz des Natriums durch ein billigeres Reduktionsmittel: im Uebrigen müsse es als hoffnungslos bezeichnet werden, diesem Ziele durch direkte Reduktion der Thonerde in der Hitze mittels Kohle oder im Wasserstoffstrome näher zu kommen. — Die thatsächliche Entwicklung seit dieser Zeit hat gezeigt, dass die Befürchtungen Weldon's unbegründet waren, und dass die Hoffnungen Deville's, mit denen er seinen Bericht über die Londoner Ausstellung vom Jahre 1862 schloss, ihrer Erfüllung entgegen gehen. Nicht nur die weitere Ausbildung des Deville'schen Verfahrens hat alle Erwartungen übertroffen; auch die direkte Reduktion der Thonerde durch den elektrischen Strom hat in den letzten 10 Jahren zu unerwarteten Resultaten geführt. Die geringsten Fortschritte, in Hinsicht auf die praktische Verwendbarkeit, hat den übrigen Methoden gegenüber die bereits von Bunsen 1854 ausgeführte Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen des Aluminiums gemacht.

Manche Verbindungen des Natriums waren bereits im Alterthume bekannt, und die Benutzung von Magnesiumsalzen reicht bis in's sechzehnte Jahrhundert zurück. Die Magnesia wurde als eigenthümliche Erde 1755 von Black unterschieden. Die beiden Metalle, Natrium und Magnesium, sind zuerst von Davy in den Jahren 1807 bis 1808 durch Elektrolyse ihrer Chloride hergestellt worden.

Eigenschaften. Aluminium (Al; AG. 27,04) ist leichter als alle anderen industriell verwendeten Metalle, bei 22° beträgt das SG. des gegossenen Metalles 2,64, das des gezogenen 2,70. Es schmilzt bei Rothglut zwischen 600 und 700° und die zuletzt erstarrenden Theile eines Gussstückes krystallisiren sehr leicht in vielfach verzweigten Nädelchen, die um so feiner ausfallen, je reiner das Metall ist. Nach Deville sollen die Krystalle reguläre Oktaëder sein; während nach Rose die Krystalle nicht dem regulären System angehören. Die Farbe des reinen Aluminiums ist glänzend weiss und kommt der des Silbers nahe. Bei der Bearbeitung nimmt es leicht einen bläulichen Schimmer an, ebenso bei Verunreinigung durch wenig Silicium, welches das Metall in grösseren Mengen grau macht. Am silberähnlichsten tritt seine Farbe hervor, wenn es mit verdünnter Salzsäure oder besserer Flusssäure (1000 : 2) behandelt und mit reinem Wasser abgewaschen wird. Das Aluminium ist geruchlos, doch macht sich beim Lösen siliciumhaltiger Sorten in Säure der Geruch nach Siliciumwasserstoff bemerkbar und grade wie beim Eisen auch beim Abschrecken in Wasser, wenn viel Silicium vorhanden ist.

Der Bruch des gegossenen Aluminiums erscheint grobfaserig, unregelmässig gekörnt; manchmal bricht es sehr kurz mit krystallinischen Flächen (radial laufende Nädelchen). Durch Ziehen, Walzen, Schmieden wird der Bruch sehnig, oft feinkörnig, seidenglänzend. Das reine Metall nimmt durch diese Arten von Bearbeitung eine nennenswerthe Elasticität und Härte an, sonst ist es sehr weich und zähe, so dass es sich wie Silber vorzüglich zu feinen Blättern und Drähten walzen und ziehen lässt; auch die anderen Bearbeitungsweisen, wie Prägen, Stanzen, Treiben verträgt es wegen seiner Weichheit gut und wird doch dabei fester und steifer wie Zinn.

Wegen seiner Weichheit schmiert das Aluminium beim Drehen, Hobeln und Feilen; dagegen lassen sich mittels der Fräse leicht Stücke abtrennen, und mit einer gut geschränkten Kreissäge lässt es sich schneiden wie Holz. Die reineren Sorten lassen sich in der Kälte und in der Wärme ausgezeichnet schmieden. Es ist möglich, einen Aluminiumstab kalt vom Querschnitt 80 auf den Querschnitt 1

herunter zu schmieden, ohne Kantenriss. Besser wärmt man aber, sobald das Stück hart wird und zu federn beginnt, bis höchstens 450° an, wodurch die Elasticität fast ganz verloren geht. Diese Temperatur eignet sich auch für das Walzen und Schmieden in der Wärme. Wenn besondere Festigkeit und Härte verlangt wird, schmiedet und walzt man kalt.

Die Zugfestigkeit des gegossenen Aluminiums (ungefähr die des gewöhnlichen Gusseisens) beträgt 10—12 kg auf den Quadratmillimeter bei 3 Proc. Dehnung; kalt gewalzt oder geschmiedet erreicht es aber an Zugfestigkeit die gegossene Geschützbronce und übertrifft die von warm gewalztem Kupfer. Nach Versuchen von Bauschinger in München erreichte kalt gepresstes und gehämmertes Reinaluminium nach einer Querschnittsverminderung von 12,9 : 1 eine Zugfestigkeit von 26,7 kg a. d. qmm, ohne spröde zu sein; durch Anwärmen ging die Festigkeit zurück und betrug bei gewöhnlicher Temperatur 14 kg a. d. qmm, während die Dehnung auf 23,3 Proc. stieg. Zunahme der Temperatur hat eine stetige Abnahme der Festigkeit zur Folge und zwar nach André Le Chatelier in folgendem Verhältniss:

Temperatur . . .	15°	100°	200°	300°	400°	460°
Zugfestigkeit . . .	18,7	15,2	10,08	5,76	2,4	1,6

kg a. d. qmm.

Das Aluminium hat einen vorzüglichen Klang. Sein elektrisches Leitungsvermögen beträgt 59 Proc. desjenigen des reinen Kupfers. Zu den werthvollsten Eigenschaften desselben gehört sein geringes Volumgewicht. Ein näheres Eingehen auf die aus diesem Verhältniss entspringenden Vortheile (unter Mittheilung zweier Tabellen aus der Broschüre: „Die Anlagen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, ihre Produkte, deren Behandlung und Verwendung“ 1890, erscheint zweckmässig, weil dadurch der gegenwärtige und zukünftige Verwendungsbereich des Aluminium treffend umgrenzt wird. Durch sein geringes specifisches Gewicht kompensirt sich theilweise, soweit bei der Verwendung die Volumina in Betracht kommen, der höherePreis wie nachfolgende Tabelle zeigt:

Metall	Preis f. d. kg 1./12. 1889	Dichte	Verhältnis der Dichte zu derjenigen des Aluminiums	Preis für gleiche Volumina 0,379 cdm
	Frs.			Frs.
Platin	1 360,00	21,50	8,15	11 084,00
Gold	3 400,00	19,30	7,31	24 854,00
Blei	0,40	11,35	4,30	1,72
Silber	168,60	10,50	3,98	671,00
Nickel	6,00	8,90	3,30	20,22
Kupfer	1,40	8,90	3,37	4,72
Gussstahl	0,35	7,70	2,91	1,02
Schmiedeeisen . . .	0,23	7,80	2,95	0,68
Zinn	2,60	7,29	2,76	7,81
Mangan	6,25	7,20	2,73	17,06
Zink	0,64	7,14	2,70	1,73
Aluminium	20,00	2,64	1,00	20,00

Hiernach ist Aluminium bereits billiger wie Nickel und 33mal billiger wie Silber. Seit 1894 ist es sogar absolut billiger wie Nickel.

Wenn aber nicht nur die Volumina, sondern auch die mechanischen Eigenschaften (Tragfähigkeit etc.) in Betracht gezogen werden, so tritt folgendes Werthverhältniss für verschiedene Metalle ein, vorausgesetzt, dass Konstruktionstheile mit vorwiegender Eigenbelastung in Betracht gezogen werden:

Reinaluminium kalt gewalzt	Gussstahl	Schmiedeeisen	Kupfer gewalzt	Gusseissen	Zinn
10	7,2	4,5	2,6	1,8	1,1

Im Falle, wo dagegen das Eigengewicht nur eine geringe Rolle spielt und die fremde Belastung den Ausschlag gibt, ergeben sich folgende Beziehungen:

Metall	Spec. Gewicht	Metallwerth a. d. kg Frs.	Zugfestigkeit kg a. d. qmm	Querschnitt für 100 kg Tragverm.	Gewichtsverhältniss f. gl. Tragverm.	Preisverhältniss f. gleiches Tragvermögen	Preisverhältniss für gleiches Volumen
	Nicht rostende Metalle.						
Reinaluminium I geschmiedet oder gewalzt	2,68	25,00	27	3,70	0,84	10,98	6,95
Aluminium-Bronce 10% Guss	7.65	3,26	65	1,54	**1,00**	1,70	2,59
Aluminium-Messing 3.3% Guss	8,33	1,76	65	1,54	1,09	**1,00**	1,52
Aluminium-Messing 1% Guss	8,35	1,33	40	2,50	1,78	1,23	1,15
Gewöhnliches Messing 33% Zink gewalzt	8,38	1,15	22	4,55	3,24	1,95	1,00
Kupfer gewalzt	8.90	1,40	23	4,55	3,44	2,51	1,29
	Rostende Metalle.						
Schmiedeeisen . . .	7.82	0.225	35	2,86	1,89	0,22	0,18
Gussstahl	7,71	0.350	55	1,82	1,19	0,217	0,28

Aus dieser Tabelle geht zweierlei hervor: erstens, dass das Aluminium die anderen Metalle bei Konstruktionen mit überwiegender äusserer Belastung nicht ersetzen kann, am wenigsten Schmiedeeisen und Stahl; zweitens aber, dass die Aluminiumlegierungen den übrigen nicht rostenden Metallen und deren Legierungen bei weitem überlegen sind.

Trotz seines niedrigen Schmelzpunktes (600—700°) erfordert das Aluminium viel Wärme und Zeit zur Verflüssigung, denn seine spec. Wärme beträgt 0,202, ist also doppelt so gross wie die von Eisen, Kupfer und Nickel, und viermal so gross wie die von Silber und Zinn. Die Abkühlung und das Erstarren des geschmolzenen Aluminiums dauert in Folge dessen sehr lange, zumal auch seine latente Schmelzwärme sehr hoch ist. Unmittelbar vor dem Erstarren wird das Metall breiartig; aber schon wenig über dem Schmelzpunkt ist es dünnflüssig und giebt die feinsten Details der Gussform wieder. Diese Eigenschaften erlauben es, zur Einschmelzung bei niedriger Temperatur gewöhnliche Thontiegel oder eiserne Tiegel zu verwenden, ohne Aufnahme von Kiesel oder Eisen befürchten zu müssen, wenn kein Flussmittel angewandt wird. Das geschmolzene Metall erinnert an Quecksilber: es scheint keine richtige Berührung mit der Tiegelwand stattzufinden. Besser sind allerdings mit Kohle ausgekleidete Tiegel. Das Vergiessen muss jedenfalls bei niedriger Temperatur stattfinden, da das Metall ein bedeutendes Schwindmass, 1.8 Proc., hat. Der Verlust beim Schmelzen ist gering und beträgt 2—3 Proc. je nach dem Umfang der Stücke. Bei Spähnen ist er gross, weshalb man dieselben in Briquetteform presst, die Luft auspumpt und dafür leichtes Oel einsaugt.

Reines, kompaktes Aluminium hält sich gegen trockene und feuchte Luft nächst den Edelmetallen am besten. Selbst bei Rothglut tritt keine nennenswerthe Oxydation ein. In sehr fein vertheilter Form oxydirt es sich lebhafter. Das geschmolzene Metall bedeckt sich mit einer leichten Oxydhaut, die es gegen weitere Einwirkung schützt. Man kann das Aluminium sogar bei dunkler Rothglut mit Salpeter schmelzen, ohne dass es dadurch angegriffen wird. Bei Weissglut wird die Oxydation lebhafter. Durch Abtreiben mit Blei lässt sich das Aluminium reinigen, allerdings mit bedeutendem Verluste. Erst bei sehr lebhafter Rothglut zersetzt es die Oxyde von

Eisen und Kupfer und da das Aluminiumoxyd bei der Bildungstemperatur absolut nicht wieder zurück reducirt werden kann, ferner in den Metallen unlöslich ist, und da endlich ein Ueberschuss an Aluminium wenig schadet, ist es ein vorzügliches Raffinationsmittel und den anderen, zu diesem Zwecke verwandten Elementen: Kiesel, Phosphor, Mangan, Magnesium, Natrium überlegen.

Wasser greift das Metall nicht an, selbst Wasserdampf wirkt in der Rothglut nur sehr wenig. Schwefelwasserstoff, der das Silber so rasch schwärzt, übt gar keinen Einfluss aus. Verdünnte Schwefelsäure, die Eisen und Zink rasch löst, wirkt auf Aluminium nur sehr langsam. Koncentrirte Salpetersäure löst das Metall beim Erhitzen; in der Kälte ist ihre Einwirkung minimal. Die besten Lösungsmittel sind Salzsäure und Natronlauge (auch Kalkwasser). Verdünntes gasförmiges Ammoniak macht das Metall nicht matt. Verdünnte organische Säuren sind in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen (unter Zusatz von Kochsalz) lösen sie ganz geringe Mengen des Metalls; die gebildeten Salze sind indessen ganz unschädlich.

Wie zu den Säuren verhält sich das Aluminium auch zu den betreffenden Metallsalzen. Aus salpetersaurer Lösung wird durch Aluminium das elektronegative Metall sehr langsam, aus salzsaurer rasch abgeschieden. Aus alkalischen Lösungen fällt es Silber, Blei und Zink. Seewasser äussert nur eine schwache Wirkung auf das Metall; aber die wässerigen Lösungen von kohlensauren, phosphorsauren, kieselsauren, borsauren Alkalien und Alkalisulfiden, besonders aber Aluminiumchlorid greifen es stark an, letzteres unter Bildung von basischen Chloriden. Dieselbe Wirkung, unter Wasserstoffentwicklung, findet auch in einer Alaunlösung statt, wenn dieselbe mit Kochsalz versetzt wird.

Wichtig ist das Verhalten des Aluminiums gegen Flussmittel. Soda, Potasche, Glaubersalz, Alkalien oxydiren es sofort; Borax und kieselsaure Salze werden durch Aluminium zersetzt, indem Bor und Silicium in's Metall übergehen. Verhältnissmässig unschädlich sind noch Kryolith, Flussspath und Kochsalz; doch ist es für Reinaluminium am besten, wenn es ohne Flussmittel umgeschmolzen wird.

Durch Schmelzen von Aluminium mit Silikaten kann man bis zu 70 Proc. Silicium haltende Verbindungen gewinnen. Mit 1—2 Proc. Kiesel ist das Metall in der Kälte noch ziemlich weich und zähe, in der Wärme dagegen kaum noch schmiedbar; steigt der Siliciumgehalt über 2 Proc., so wird es spröde und brüchig. Ein Theil des Siliciums ist dann chemisch gebunden und entweicht beim Lösen als übelriechender Siliciumwasserstoff; ein Theil ist in Form von Blättchen eingelagert.

Eine Verbindung des Aluminiums mit Kohlenstoff existirt nach Deville nicht.

Im Chlorstrome entzündet sich Aluminium in feiner Vertheilung unter Bildung von Aluminiumchlorid. Durch Eindampfen von Thonerde in Salzsäure ist diese Verbindung nicht zu erhalten, denn sie zerfällt dabei in Thonerde (hydrat) und Salzsäure; sie wird nach Oerstedt's Vorgange durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorstrome gewonnen, da sie aber sehr hygroskopisch und damit zersetzlich ist, zieht man für die Aluminiumgewinnung schwerer flüchtige Doppelsalze Chloraluminium-Chlornatrium (Al_2Cl_6NaCl) vor.

Das Löthen des Aluminiums hat seine Schwierigkeiten, wie schon aus der grossen Zahl der angegebenen Lothe und Verfahren hervorgeht. Ph. Mourey benutzte, je nach den zu verbindenden Gegenständen, fünf verschiedene Lothe aus wechselnden Mengen Zinn, Kupfer und Aluminium bestehend („Wiener Weltausstellung 1873, Bericht der Centralkommission des deutschen Reiches“ 3, pag. 605). Andere Arten des Löthens schlagen M. H. Lançon (D.R.P. 66398) und Novel (C. r. **116**, 256) vor. Die „Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft“ in Neuhausen liefert besonders präparirtes Aluminiumblech, welches auf gewöhnliche Weise mittelst des Kupferkolbens und Zinn gelöthet werden kann.

Aluminium lässt sich leicht mit Gold und Silber plattiren, Eisen, Kupfer und Messing dagegen nicht mit Aluminium, wegen der Brüchigkeit der Legirung an der Berührungsstelle. Um Aluminium galvanisch zu verkupfern, muss eine Salzlösung verwendet werden, deren saurer Bestandtheil das Aluminium nicht löst und etwa auftretenden Wasserstoff gleich in statu nascendi oxydirt. Eine solche Lösung besteht z. B. aus 100 gr Kupfervitriol und 60 cbcm koncentrirter Salpetersäure von 36° B. (sp. Gew. 1,334) im Liter. Noch besser haftet ein Niederschlag auf dem zum Löthen präparirten Blech, der mit einem schwachen Strome aus einem alkalischen Kupferbad (17,8 Th. Ammoniak, 31 Th. Kupferacetat, 44,5 Th.

Cyankalium und 26,5 Th. Natriumsulfit) niedergeschlagen wird. Auf einer solchen Kupferschicht kann man auch galvanische Ueberzüge von Gold und Silber anbringen, welche direkt kaum herzustellen sind.

Das metallische Natrium (Atomgew. 23) ist silberweiss, hat ein Volumgewicht von 0,972, schmilzt bei 95,5° C. und verbrennt an der Luft mit gelber Flamme. Bei Rothglut entwickelt es farblosen Dampf. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das in der Kälte spröde Metall knetbar wie Wachs. Auf frischer Schnittfläche zeigt es starken Glanz, läuft aber an der Luft sofort an, wobei sich Natriumhydroxyd (Aetznatron) bildet. Das Natrium zersetzt Wasser (auf demselben schwimmend) bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung. Seine grosse Neigung, sich mit anderen Elementen zu vereinigen, bedingt seine hauptsächliche Verwendungsart als Reduktionsmittel. Es dient zur Gewinnung von Aluminium, Magnesium, Silicium u. s. w.

Das metallische Magnesium (Atomgew. 24) ist silberweiss, stark glänzend, hat ein Volumgewicht von 1,743, schmilzt etwa so leicht wie Zink, wird aber nur teigig, und destillirt bei etwas über 1000° C. In trockener Luft ist es unveränderlich, läuft aber in feuchter Luft allmählig an. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt an der Luft unter Entwicklung eines dichten weissen Rauches von Magnesiumoxyd mit blendend bläulich weissem Licht. Diese Eigenschaft bedingt seine Verwendung zu photographischen Zwecken, in der Feuerwerkerei, zu Signallichtern etc. Magnesium zersetzt siedendes Wasser lebhaft und löst sich leicht in Säuren auf. Als kräftiges Reduktionsmittel fällt es selbst Zink aus seinen Lösungen. Das Metall ist geschmeidig, aber nicht sehr fest; es lässt sich hämmern und walzen, aber nicht ziehen. Der Magnesiumdraht wird durch Pressen hergestellt.

Aluminiumerze und Vorkommen derselben. Das Aluminium ist in seinen Verbindungen das verbreitetste Metall auf der Erde und nächst Sauerstoff und Silicium sogar das verbreitetste Element. Die reine Thonerde (Al_2O_3) kommt als Korund (Rubin, Saphir, Schmirgel) und als Hydrat als Diaspor ($H_2Al_2O_4$) und Hydrargillit ($H_6Al_2O_6$) vor; in Form von Aluminaten findet sie sich in Verbindung mit anderen Metalloxyden, z. B. als Spinell ($MgAl_2O_4$) und Galenit ($ZnAl_2O_4$); als thonerdehaltiges Doppelsilikat (Feldspath, Glimmer) bildet sie einen Bestandtheil sehr vieler ursprünglicher Gesteine wie Granit, Gneis, Syenit, Basalt, Tuff etc., aus denen durch Zersetzung Thon, Lehm, Thonschiefer u. s. w., sowie das reinste wasserhaltige Silikat Kaolin (Porcellanerde) hervorgegangen sind. Alle diese Mineralien, mit Ausnahme des Schmirgels, hat man indessen bis jetzt nicht zur Herstellung des Metalls benutzen können: die ersteren, weil sie zu selten sind, die übrigen, weil ihre sonstigen Bestandtheile, besonders Kieselsäure und Eisen, die Verarbeitung nach den gegenwärtig üblichen Methoden stören. Das Ausgangsmaterial bei denselben ist die chemisch reine Thonerde, beziehungsweise einige Salze derselben, welche einstweilen aus zwei verhältnissmässig seltenen Mineralien, dem Bauxit und dem Kryolith gewonnen werden.

Bauxit. Dieses Mineral ist ein wechselndes Gemenge von Thonerde und Eisenoxydhydrat und scheint ein Bindeglied zwischen den Thonerdehydraten (Hydrargillit und Diaspor) einerseits und den Brauneisensteinen bezw. Thoneisensteinen andererseits zu sein. Genannt wurde es nach der Gemeinde Les Beaux bei Arles in Frankreich, seinem ersten Fundort. In den Departements Var und Bouches du Rhône erstrecken sich auf eine Länge von 150 Kilometer zum Theil 20 bis 30 m mächtige Lager von Bauxit (Revue universelle des mines, 1863 XIV, 387). Später wurden auch Lager an der Wocheiner Sava (Wocheinit) und bei Feistritz in Krain, bei Mühlbach (nahe Hadamar) in Hessen-Nassau, bei Belfast und Antrim in Irland, in Calabrien, am Senegal, in Georgia, Alabama u. a. O. gefunden. Die Zusammensetzung des Minerals an den verschiedenen Fundstellen zeigen nachstehende Analysen: (Siehe nächste Seite oben).

In Frankreich und Irland kommt der Bauxit konglomeratartig und oolithisch vor, in Krain und Hessen-Nassau dicht und erdig. Kieselsäure tritt oft sehr zurück; meist enthalten die Bauxite ausser Kalk und Magnesia noch Spuren von Schwefelsäure und Phosphorsäure, gelegentlich auch geringe Mengen von Manganoxyd, Titan- oder Vanadin- und Chromsäure.

Kryolith ($Al_2Fl_6 + 6NaFl$) wurde Ende des vorigen Jahrhunderts zu Jvitût an der Arsukbucht in Südgrönland entdeckt, aber erst von der Mitte der fünfziger Jahre dieses Jahrhunderts ausgebeutet, worauf die Verschiffung bald über 20000 ts im Jahre stieg. An der Oberfläche des Lagers ist das Mineral weiss, in

	Bauxit von Baux nach Ste. Claire Deville		Deutscher Bauxit von Mühlbach bei Hadamar in Hessen-Nassau	Wocheinit				
				aus Krain nach Ed. Drechsler		aus Oberkrain von Feistritz nach G. Schnitzer		
				dunkler	heller	rothbrauner	gelber	weisser
Thonerde	60 %	75 %	55,610 %	63,16 %	72,87 %	44,4%	54,1%	64,6%
Eisenoxyd	25 „	12 „	7,170 „	23,55 „	13,49 „	30,3 „	10,4 „	2,0 „
Kieselsäure	3 „	1 „	4,417 „	4.15 „	4,25 „	25,0 „	12,0 „	7,5 „
Kali u. Natron	— „	— „	— „	0,79 „	0,78 „	— „	— „	— „
Kalk	— „	— „	0,386 „	— „	— „	— „	— „	— „
Magnesia	— „	— „	Spur „	- „	- „	- „	— „	— „
Wasser oder Glühverlust	12 „	12 „	32,330 „	8,34 „	8.50 „	9,7 „	21,9 „	24,7 „

der Tiefe blaugrau bis schwarz und an den Kanten durchscheinend. Das Mineral ist in geschichteten Blöcken abgelagert und enthält 10 bis 20 Proc. Verunreinigungen. Obgleich der Kryolith direkt auf Aluminium verarbeitet werden kann, wird er doch meist zur Reinigung in Thonerde umgewandelt.

Vielfach wird die Thonerde als Ausgangsprodukt für die Aluminiumgewinnung aus Alaunen hergestellt, so dass in weiterem Sinne auch die natürlichen Alaune, Alaunschiefer, Alaunsteine und Alaunerden zu den Aluminiumerzen zu rechnen wären.

Aluminiumsorten des Handels. Die Prüfungsmethoden für Aluminium und die Verunreinigungen desselben gehören sämmtlich in's Gebiet der analytischen Chemie und finden sich unter anderem gesammelt in den letzten Jahrgängen von „Stahl und Eisen" in dem Kapitel „Neues aus dem Eisenhüttenlaboratorium".

In der ersten Zeit seiner Gewinnung liess die Reinheit des Aluminiums noch viel zu wünschen übrig; seitdem sind grosse Fortschritte zu verzeichnen, wie die nachfolgenden Analysen aus verschiedenen Epochen ergeben:

	Aluminium							Handels-Sorten der Aluminium-Ind.-Akt.-Gesellschaft zu Neuhausen.		
	von Paris 1856 nach Salvetat	von Nanterre nach Kraut	von Bonn nach Kraut	von Berlin nach Mallet	von Paris nach Dumas	von der Lond. Weltausst. nach Sauerwein 1864	nach dem Verf. von Grabau nach Kraut	Qual. 0	Qual. I	Qual. II
Aluminium	88.35	—	94,7	96,253	92,5	97,20	99,62	99,90	99,33—99,61	92,84—97.65
Silicium	2.87	0,12	3,7	0,454	0,7	0,25	0,15	0,06	0,18— 0,58	0,94— 3,82
Eisen	2.40	2,20	1,6	3,293	6,8	2,40	0,23	0,04	0.11— 0,34	1,37— 3,34
Kupfer	6,38	—	—		—	—	—	—	—	—
Blei	Sp.	—	-	-	-	Sp.	—	—	—	—
Natrium	—	—	-	Sp.	-	—	—	—	—	

Die Gewinnung des Aluminiums.

Allgemeines. Das Aluminium wird durch metallurgische Reduktions- und Schmelzprocesse oder durch Elektrolyse gewonnen. Bei dem glänzenden Auftreten der letzteren auf diesem Gebiete im vorigen Jahrzehnt, schien es eine Zeitlang, als ob sie die anderen Verfahren ganz verdrängen würde. Inzwischen haben sich die Ansichten geklärt und aus der Summe der seitdem gemachten Erfahrungen lässt sich hervorheben, dass den, seitdem ausserordentlich vervollkommneten, Reduktions- und Schmelzprocessen überwiegend das Gebiet der Herstellung von Reinaluminium zufällt, während

durch Elektrolyse und zwar auf pyroelektrischem Wege Aluminiumlegirungen (neuerdings auch Reinaluminium im grossen Stil) gewonnen werden.

Für Legirungen besteht gegenwärtig mehr Verwendung als für Reinaluminium; da aber bei den unkontrolirbaren Vorgängen der elektrolytischen Reduktion Legirungen von wechselnder Zusammensetzung entstehen, welche durch Umschmelzen zwar homogen gemacht werden können, deren Eigenschaften jedoch durch die aus den Schmelzmaterialien und den Gefässen aufgenommenen Verunreinigungen wie Silicium, Eisen, Kohlenstoff etc. übel beeinflusst werden, ist es in vielen Fällen vorzuziehen oder sogar unbedingt nöthig, die reinen Metalle durch Zusammenschmelzen zu legiren. Da eine nachträgliche Raffination des Aluminiums bis jetzt technisch nicht durchzuführen ist, richten die Bestrebungen der Erfinder auf Gewinnung eines möglichst reinen Aluminiums durch Reduktion seiner Halogenverbindungen durch Natrium, und es ist charakteristisch, dass die drei hauptsächlichen, in Ausübung begriffenen, Methoden:

1. das Deville-Castner'sche Verfahren,
2. das Verfahren von Curt Netto,
3. das Verfahren von Ludw. Grabau

das Natrium in gesonderten Processen gewinnen. Die unmittelbare Reduktion der Thonerde durch Kohle und andere Stoffe spielt einstweilen gar keine Rolle.

Die Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen beschränkte sich lange auf die Halogensalze; die Zersetzung der Thonerde und ihrer Verbindungen auf pyroelektrischem Wege konnte erst spät mit der Vervollkommnung der dynamoelektrischen Maschinen mit Aussicht auf Erfolg versucht werden, und grade diese hat sich rasch zu einer beherrschenden Stellung emporgeschwungen und wird im grossen Stile ausgeführt:

1. nach dem Verfahren der Gebrüder Cowles,
2. nach dem Héroult'schen Verfahren.

Man hat allerdings bald davon Abstand nehmen müssen, Aluminium aus Silikaten und rohen Materialien zu gewinnen, da gleichzeitig auch Silicium reducirt wird, welches das Aluminium spröde macht. Nur reine aus den Erzen hergestellte Thonerde oder Korund dient als Ausgangsmaterial. Der Gewinnung von Aluminiummetall steht hauptsächlich die Schwierigkeit, es in der Schmelzmasse zu vereinigen, seine Neigung zum Verschlacken, sowie die Verluste durch seine wenig über dem Schmelzpunkte eintretende Verdampfung und sein leichtes Verbrennen mit Kohlenoxydgas entgegen; eben darum zieht man vor, es am negativen Pol in ein geschmolzenes Metall aufzunehmen und Legirungen zu bilden.

Die elektrische Zersetzung der geschmolzenen Aluminiumchloride ist nach Bunsens Vorgang wiederholt von Praktikern versucht worden, ohne dass es gelungen wäre, die entgegenstehenden Schwierigkeiten ganz zu überwinden. Diese bestehen, ausser der vorher namhaft gemachten, hauptsächlich in der Ableitung des Chlors, bevor es sich wieder mit dem reducirten Aluminium verbindet, und in dem starken Verschleiss der Apparate; auch wirkt das Aluminiumchlorid selbst lösend auf das Metall. Zuerst befasste sich Deville mit der

Sache. Er benutzte eine unlösliche Kathode aus Platinblech und ordnete die Kohlenanode in einem gesonderten porösen Gefäss an. Bei ihm findet sich auch schon der später vielfach wiederholte Versuch, die Kohle mit Thonerde zu vermengen, um das Chlor zu binden und durch das entstehende Aluminiumchlorid den Elektrolyten (das bei 200° C. schmelzende Aluminium-Natriumdoppelchlorid) stetig zu regeneriren.

Andere Erfinder z. B. Boguski in Warschau (1884) suchten unter Umgehung der Herstellung dieses Salzes unmittelbar den natürlichen Kryolith zu elektrolysiren, wobei aber wegen der höheren Schmelztemperatur desselben die technischen Schwierigkeiten nicht geringer waren und die Gefahr der Verunreinigung näher lag.

Die versuchten Verbesserungen dieses Verfahrens, welche sich nur auf den Apparat beziehen, haben nicht zum Ziele geführt. Von den verschiedenen Patenten ist das von Gräzel in Hannover (D.R.P. 26962. 9. 10. 1883) lange Zeit durch die „Aluminium- und Magnesiumfabrik, Patent Gräzel" zu Hemelingen bei Bremen versuchsweise ausgeführt worden; auch die „Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. Schering" zu Charlottenburg hatte Licenzen erworben. Es handelte sich um die Elektrolyse von Chlor- oder Fluorverbindungen des Aluminiums (eventuell unter Zusatz von Magnesiumfluorid oder Chlormagnesium [E.P. 14325. 1885] unter Beihilfe eines reducirenden Gasstromes), wobei das Chlor an der positiven Elektrode abgeführt wird. Als das Verfahren sich praktisch nicht bewährte, benutzte man das elektrolytisch gewonnene Magnesium zur Zersetzung des reinen Doppelchlorides, ohne indess auf die Kosten zu kommen. Der Nachfolger von Gräzel in Hemelingen E. Saarburger benutzt, soweit dem Verfasser bekannt ist, statt des Doppelsalzes möglichst eisenfreien Kryolith in derselben Weise.

Einen wirklichen Fortschritt zeigen drei gegenwärtig in Ausübung begriffene Verfahren: 1. von Dr. Kleiner Fiertz, 2. von Hall, 3. von Minet.

Ganz neue Bahnen sind betreten worden durch die elektrolytische Herstellung von Reinaluminium aus Aluminiumsulfid (D. R. P. Nro. 68909).

Die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums aus wässrigen Lösungen ist vielfach versucht worden und anfangs zweifellos vergebens, wie z. B. von Braun (D.R.P. 28760. 1883), der Alaunlösungen anwandte. Ob Burghardt mit Aluminiumcyanidlösungen zur Gewinnung von Aluminium (D.R.P. 45020. 1888) oder Falk und Schaag zur Herstellung von Aluminiumlegirungen aus koncentrirten Aluminiumsalzlösungen, denen die Cyanüre von Gold, Silber, Kupfer u. s. w. zugesetzt wurden, mehr Erfolg gehabt haben, ist nicht bekannt geworden.

Nach Nahnsen (D.R.P. 46753. 1888) wurden die früheren Versuche durch die Eigenschaft des Aluminiums vereitelt in feiner Vertheilung Wasser zu zersetzen: $Al_2 + 6\,H_2O = Al_2(OH)_6 + H_6$. Er fand, dass schon bei + 40° C. (einer Temperatur, die bei den erforderlichen hohen Stromdichten leicht erreicht wird) nur Thonerdehydrat, dagegen aus gekühlten Lösungen bei − 4° C. nur Metall abgeschieden wird. Rietz und Herold (D.R.P. 58136. 1890) wollen die Wiederauflösung des abgeschiedenen Aluminiums (durch Alkali) vermeiden

und stellen alkalifreie Aluminiumtraubenzuckerlösungen her, aus denen sie Reinmetall oder, nach Zusatz von Cyanverbindungen anderer Metalle, Aluminiumlegirungen gewinnen. Wenn nun die Abscheidung des Aluminiums auch zweifellos möglich ist, so bleibt doch die Frage offen, ob sie bei dem mindestens doppelt so hohen Kraftverbrauch (bei gekühlten Lösungen sind über 10 Volt Spannung nöthig) gegenüber der Zersetzung geschmolzener Halogenverbindungen (bei denen man mit 4 bis 5 Volt Spannung auskommt) praktische Bedeutung gewinnen kann.

Die metallurgische Gewinnung des Aluminiums.

1. Das alte Verfahren von Deville. Der Betrieb zu Salindres übte bis zum Jahre 1883 mit der Fabrikationsmethode des Aluminiums, wie sie Deville und seine Mitarbeiter eingeführt hatten, thatsächlich ein Monopol aus, und dieselbe hat sich seitdem auch kaum geändert.

Gepulverter Bauxit wurde mit Soda gemischt in einem Flammofen erhitzt, wobei sich Natriumaluminat bildete, aus dessen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure sich Thonerde niederschlug, die nach dem Filtriren und Trocknen ein weisses Pulver bildete. Um dieselbe in das Doppelchlorid von Aluminium mit Natrium überzuführen, mischte man sie mit Kochsalz und Kohle, formte Kugeln daraus und erhitzte diese nach dem Trocknen in vertikalen Retorten aus feuerfestem Thone unter Einleiten eines Chlorstromes langsam bis zur Weissglut. Das Doppelchlorid destillirte durch ein Rohr ab und schlug sich in einer Kondensationskammer nieder. Es wurde dann durch metallisches Natrium unter Zusatz von Kryolith als Flussmittel (100 Th. Doppelchlorid, 35 Th. Natrium, 40 Th. Kryolith) auf der Sohle eines Flammofens (four à cuve) bei allmählig sich steigernder Hitze zersetzt. Das auf dem Boden sich sammelnde reducirte Aluminium goss man in eiserne Formen zu Zainen.

Das Natrium wurde nach einer von Deville angegebenen Methode hergestellt durch Erhitzen eines Gemenges von kohlensaurem Natron, Kohle und kohlensaurem Kalk in eisernen Röhren, die mit den Verdichtungsapparaten von Donny und Mareska (D. **141**, Taf. 4, Fig. 33 bis 38) versehen waren. 9 kg Soda lieferten 1 kg Natrium, dessen Herstellungspreis 11,32 Francs (9,06 Mark) betrug.

Wurtz giebt die Selbstkosten dieses Verfahrens (Wiener Weltausstellg. **1873**. Ber. d. Comm. d. deut. R. 658) auf 80 Frcs. = 64 Mark an, welche Höhe sie nach Würz (W. J. **1882**, 122) noch 1882 hatten.

2. Das Castner'sche Verfahren. Nach einem Vortrage von Sir Henry Roscoe vor der „Royal Institution of Great Britain" (Journ. **1889**, Bd. **34**, 71) ist dieses Verfahren auf den Werken der „Aluminium Company", Limited, zu Oldham bei Birmingham in regelmässigem Betriebe, welches nach der Ausdehnung der Anlagen für eine Erzeugung von 100000 Pfund engl. (45360 kg) jährlich eingerichtet ist. Roscoe bezeichnet es als das Deville-Castner'sche Verfahren, weil trotz der ausserordentlichen Verbesserungen durch den amerikanischen Metall-

urgen Castner, welche ermöglichten, den Preis des Aluminiums sofort auf 40 Mark für das Kilogramm (die Hälfte des früheren) herunterzusetzen, die einzelnen Operationen sich an die Deville'schen anschliessen und dieselben Materialien wie bei diesem benutzt werden.

Herstellung der Thonerde. Nach J. Webster, dessen Verbesserungen zur billigeren Gewinnung von Thonerde einen Theil des Castner'schen Verfahrens bilden, wird Alaun mit Pech gemischt und geglüht. (W. J. **1883**, 153.) Nachdem die erkaltete Masse mit Salzsäure zur Zersetzung von Sulfid behandelt ist, wird dieselbe, mit Holzkohlenpulver gemengt, in Retorten unter Zuleitung von Dampf und Luft geglüht. Beim Auslaugen des Rückstandes erhält man Thonerde und Kaliumsulfat.

Herstellung des Doppelchlorides von Aluminium und Natrium. Zur Destillation des Doppelchlorids dienen 12 grosse Regenerativgasöfen, in deren jedem 5 Retorten aus feuerfestem Thon von 10 Fuss Länge gelagert sind. Die Beschickung besteht aus einer Mischung von Thonerdehydrat, Kochsalz und Holzkohle, welches feucht in Knetmaschinen zu kleinen Cylindern von 3 Zoll Länge geformt wird. Nachdem diese einige Stunden auf den Oefen getrocknet sind, beschickt man die Retorten damit, schliesst sie mit lutirten Deckeln und erhitzt 4 Stunden lang gelinde zur Austreibung des Hydratwassers aus der Thonerde. Hierauf wird das Chlor zugelassen.

Das benachbarte Werk von „Chauce Brothers“ liefert das Chlor und stellt dasselbe auf gewöhnliche Weise aus Braunstein und Salzsäure in Bassins her, die aus grossen Sandsteinblöcken gemauert sind. Durch irdene Leitungen und Bleirohre wird es vier mit Blei ausgekleideten Gasometern von je 1000 Kubikfuss Fassungsvermögen zugeführt, um von hier aus unter konstantem Drucke durch ähnliche Leitungen in die Retorten vertheilt zu werden. Das Manganchlorür verwandelt man nach Weldons Verfahren in Mangandioxyd zurück, zu erneutem Gebrauch.

Das Einleiten des Chlors in die Retorten geschieht durch Oeffnen von Ventilen, wobei ein gewisser Wasserdruck zu überwinden ist, einmal um die einströmenden Mengen kontroliren zu können, dann um einen plötzlichen Gegendruck in den Retorten unschädlich zu machen. Diese hängen durch Thonrohre mit Kondensationskammern (aus Ziegelsteinen) zusammen, von denen ein gemeinsamer Kanal zur Esse führt. Zuerst entwickelt sich nur Kohlenoxydgas und brennt bei geöffneten Kondensationskammern ab; nach einiger Zeit werden diese geschlossen; es folgen dann dichte Dämpfe, aus denen sich das „rohe Doppelchlorid“ in dem Verbindungsrohre kondensirt und in die Kammer tropft, bis nach zweiundsiebenzigstündigem Zuleiten von wechselnden Chlormengen unter stärkerem Erhitzen 1600 bis 1800 Pfund (nahezu die theoretische Menge) überdestillirt sind. Der geringe Rückstand in den Retorten wird geschroten und der nächsten Charge zugemischt.

Eine bedeutende Schwierigkeit bereitete anfangs der Gehalt des rohen Doppelchlorids an mitgerissenem Eisenchlorür und Eisenchlorid, welche ihm, je nach dem Ueberwiegen des einen oder andern, eine lichtgelbe bis dunkelrothe Färbung gaben und es in hohem

Grade zerfliesslich machten. Mit der äussersten Sorgfalt in der Wahl des Roh- und Retortenmaterials konnte man den Eisengehalt des rohen Doppelchlorids doch nur auf 0,3 Proc. ermässigen, gewöhnlich betrug er über 0,4 Proc. des Salzes und ertheilte dem Aluminium einen Eisengehalt von ca. 5 Proc. Man half sich vorübergehend mit einer Raffination des Metalls, bis es Castner gelang, das rohe Salz durch eine einfache (geheim gehaltene) Reinigungsmethode vor der Reduktion bis auf 0,01 Proc. von dem Eisen zu befreien. Das gereinigte Doppelsalz ist weiss und weit weniger zerfliesslich.

Herstellung des Natriums. Die Verbesserungen Castners in der Herstellung des Natriums bilden den Schwerpunkt seines Verfahrens; sie sind epochemachend für die Gewinnung dieses Metalles und ermöglichen seine Massenproduktion in gefahrloser Weise zu sehr viel billigerem Preise.

Castner verwendet statt der Soda Aetznatron (D.R.P. 40415) und statt der Kohle ein Eisencarbid, welches durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Theer erhalten wird. Nach der Patentschrift soll die Reaktion am günstigsten verlaufen, d. h. das Natron möglichst vollständig reducirt werden, wenn 10 kg Aetznatron mit 7 kg Carbid (2,1 kg C und 4,9 kg Fe) zusammengeschmolzen werden:

$$3\ NaOH + FeC_2 = Na_3 + Fe + H_3 + CO + CO_2;$$

nach den Mittheilungen von Roscoe spielt das Carbid aber keineswegs diese Rolle. Darnach werden zur Herstellung von 6300 Pfund Natrium aus 44000 Pfund Aetznatron 7000 Pfund Carbid gebraucht, die aus 12000 Pfund Pech und 1000 Pfund Eisendrehspähnen hergestellt sind, und die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$3\ NaOH + C = Na_2CO_3 + H_3 + Na.$$

Das Eisen könnte bei der Wirkung dieser drei Körper (NaOH, C und Fe) auf einander in ähnlicher Weise die Reduktion unterstützen, wie das Kupfer beim heftigen Glühen von Thonerde und Kohle (vrgl. Seite 221) es thun soll. Im übrigen besteht die Verbesserung darin, dass das Aetznatron sich bei der Reaktion in völlig flüssigem Zustande befindet. Bei dem bis dahin üblichen Verfahren (aus Soda und Kohle) hatte man immer Noth, dass Schmelzung und damit Separation der Massen eintrat. Man trug deshalb Sorge, eine unschmelzbare Masse zu erhitzen, und musste wegen der zur Zersetzung erforderlichen hohen Temperatur eiserne Gefässe von geringem Umfange verwenden, damit die Hitze in's Innere der Charge dränge, ohne dass die Gefässe selbst zerstört würden.

Zur Reduktion des Natronhydrates dienen eiförmige Gefässe von 18 Zoll Weite und 3 Fuss Höhe. Der untere Teil ist wie ein Tiegel gestaltet, der obere, der Deckel, wird mit einem Stempel im Gewölbe des Ofens befestigt und trägt ausserdem einen Rohransatz, der zum Ofen herausragt. Die chargirten Tiegel werden durch hydraulische Hebevorrichtungen luftdicht gegen den Deckel angepresst, wobei die Platten, auf denen die Tiegel stehen, schliessend in die Oeffnung des Ofenbodens eintreten.

Die Destillation mit frischen Tiegeln dauert 2 Stunden und jede folgende nach der Neuchargirung, welche im Ganzen nur 7 Minuten in Anspruch nimmt, 1 Stunde und 10 Minuten. Die Deckel bleiben die ganze Woche im Ofen und die Tiegel werden nach dem Ver-

schleiss sofort durch neue ersetzt. Es sind 4 Oefen zu je 5 Tiegeln vorhanden. Jeder Tiegel hat, an das vom Deckel ausgehende Rohrende anschliesend, seinen Kondensator, dessen Gestalt ganz besonders diesem Process angepasst ist. Bei einer Breite von 5 und einer Länge von 36 Zoll hat er 20 Zoll unter dem Ansatz des Rohres eine schmale Oeffnung im Boden, aus welcher das kondensirte Natron in ein untergestelltes Gefäss tropft, während die Gase am anderen Ende entweichen und mit der charakteristischen Natronflamme verbrennen. Der Boden ist nach der Ausflussöffnung zu geneigt; am hinteren Ende befindet sich noch eine in Scharnieren bewegliche Klappe, um den Fortgang der Destillation beobachten zu können. Die Gasfeuerung des Ofens ist sorgfältig so zu reguliren, dass die Temperatur auf 1000° gehalten wird.

Jeder Ofen verarbeitet in 1 Stunde und 17 Minuten 250 kg Aetznatron und giebt 30 Pfund Natrium und 240 Pfund rohe Soda. Das erste wird nach jeder Charge umgeschmolzen und unter Oel (kerosene oil) aufbewahrt; die letzte, in gewöhnlicher Weise mit Kalk behandelt, deckt zwei Drittel der Kosten des angewandten Aetznatrons.

Die Selbstkosten für das Kilogramm Natrium sollen sich nach diesem Verfahren auf etwa 2 Mark stellen, und Kalium, welches bis dahin 160 Mark das Kilo kostete, soll ebenso hergestellt einen entsprechend niedrigeren Preis erhalten.

Herstellung des Aluminiums. Die Reduktion des Aluminiums wird in einem grossen Flammofen mit quadratischem Herd von 6 Fuss Seite vorgenommen. Dieser hat eine Neigung nach der Stirnwand, in welcher sich mehrere Abstichöffnungen in verschiedenen Höhen befinden. Das Doppelchlorid wird mit Kryolith im Verhältniss von 2:1 vermahlen und mit dem maschinel in kleine Scheibchen geschnittenen Natrium mittels einer Trommel gemischt. Nachdem der Ofen die richtige Hitze erlangt hat, sperrt man durch Schliessen sämmtlicher Ofenschieber sowohl Gas wie Luft ab und schüttet die Charge (1200 Pfund reines Chlorid, 600 Pfund Kryolith und 350 Pfund Natrium) durch einen Fülltrichter auf den Herd. Die Reaktion vollzieht sich sofort beim rasch erfolgenden Einschmelzen. Sobald dieses beendigt ist, wird das Gas wieder angelassen und die Schmelze weitere zwei Stunden in mässiger Hitze erhalten, worauf man das Aluminium in Gussformen, die Schlacke in eiserne Wagen absticht. Das Ausbringen einer Charge beträgt 115 bis 120 Pfund, wobei das Metall über 99 Proc. Aluminium und einige Zehntel Procent Silicium und Eisen enthält. Die Eingüsse von acht bis neun Chargen werden im Flammofen zusammengeschmolzen und gut umgerührt, um ein gleichmässiges Produkt zu erhalten.

Es mögen hier die Angaben von Roscoe Platz finden über die ungefähren Mengen der verschiedenen Materialien, welche zur Herstellung einer Tonne Aluminium erforderlich sind:

Metallisches Natrium	6300	Pfund
Aluminiumnatriumdoppelchlorid	22400	„
Kryolith	8000	„
Steinkohle	8	ts.

Zur Herstellung von 6300 Pfund Natrium sind erforderlich:

Aetznatron	44 000	Pfund
Carbide aus 12 000 Pfund Pech und 1000 Pfund Eisendrehspähnen erzielt	7 000	„
Schmelztiegel	2,5	ts
Steinkohle	75	„

Zur Herstellung von 22 400 Pfund Doppelchlorid sind erforderlich:

Kochsalz	8 000	Pfund
Thonerdehydrat	11 000	„
Chlor	15 000	„
Steinkohle	180	ts.

Zur Herstellung von 15 000 Pfund Chlor sind erforderlich:

Salzsäure	180 000	Pfund
Kalksteinpulver (Limestonedust)	45 000	„
Kalk (Lime)	30 000	„
Verlust an Mangan	1 000	„

Die letzte Pariser Ausstellung war von der Aluminium-Company mit Blöcken von Aluminium und Aluminiumbronce im Gewicht von je 1000 Pfund beschickt. Das Kilogramm Aluminium wurde damals mit 44 sh berechnet.

3. **Das Verfahren von Curt Netto.** Das Verfahren von Curt Netto aus Dresden befindet sich in Ausübung bei der „Alliance Aluminium Company" zu Wallseud ou Tyne (Engin. and Min. Journ. **1888**, **45**, 440, Engineering **1889**, **48**, 449) und stützt sich auf zwei patentirte Erfindungen, von denen die eine (D.R.P. No. 45 105 26. 3. 87) die Herstellung von Natrium im kontinuirlichen Betriebe, die andere (D.R.P. No. 45 198) die Gewinnung von Aluminium aus Kryolith betrifft.

Der Apparat für die Gewinnung von Natrium besteht aus einer mit einem Thonmantel umkleideten Retorte von Gusseisen oder Gussstahl, welche in einem mit Gasen geheizten Schacht steht. Die abziehenden Heizgase erhitzen einen seitlich über der Retorte aufgestellten Kessel und bringen darin das zu reducirende Aetznatron zum Schmelzen. Dieses tropft durch einen Trichter mit Kegelverschluss auf eine Lage glühenden Koks am Boden der erhitzten Retorte. Es bildet sich Natriumcarbonat und Dämpfe von metallischem Natrium. Ersteres (die sog. Sodaschlacke) sammelt sich am Boden und wird zeitweilig durch ein syphonartig gekrümmtes Rohr abgezogen; letzteres verdichtet sich in einer oben an der Retorte angebrachten Vorlage und sammelt sich in einem Oelbehälter. Nach Mittheilungen von P. Bedson (Chem. N. **1889**, 199) wird die Retorte alle 12 Stunden neu beschickt und liefert jeden Tag 42 kg Natrium. Erst nach Produktion von 750 kg ist sie verschlissen. Zur Herstellung von 1 kg Natrium und 9 kg Sodaschlacke mit 60 Proc. Natriumcarbonat sind 6 kg Aetznatron, 1,2 kg. Gusseisen für die Retorten, 12 kg Koks und 1,5 kg Holzkohle zur Reduktion erforderlich.

Das Kilogramm Natrium wurde 1890 von der Gesellschaft zu

9 Mark und bei Entnahme grosser Posten (250 kg) zu 6,75 Mark verkauft.

Bei der Produktion des Aluminiums aus natürlichem oder künstlichem Kryolith durch Natrium zielen die Verbesserungen von Netto dahin, beide Materialien besser auszunützen, als es bisher geschehen war. Früher hatte man von den 13 Proc. Aluminium im Kryolith (Al_2Fl_6, 6NaFl) nur 4—5 Proc. bei 70 Proc. Verlust des angewandten Natriums gewonnen. Die Ursache dieses geringen Ausbringens lag vornehmlich darin, dass beim Zusammenschmelzen in einem flachen Herde viel Natrium unbenutzt verdampfte und das Aluminium in der zähen Schlacke vertheilt blieb, ohne sich zu einem Regulus sammeln zu können. Bei längerer Dauer der Operation wurde ausserdem Aluminium in dem geschmolzenen Kryolith verschlackt; auch nahm das Metall grössere Mengen Unreinigkeiten auf.

Nach dem Verfahren von Netto werden 200 Pfund (engl.) Kryolith und 200 Pfund Kochsalz im Flammofen $1\frac{1}{2}$ Stunden geschmolzen und dann in einen vorgewärmten eisernen Konverter abgelassen. Zwei Arbeiter pressen hierauf Stücke Natrium von 5 Pfund mittels eines Tauchers langsam durch die Schmelze und wiederholen diese Operation, bis 40 Pfund Natrium verbraucht sind. Hierbei entweichen unter heftigem Aufkochen der Masse dichte, weisse Dämpfe von Natriumfluorid. Es wird so eine rasche Umsetzung der auf einander reagirenden Körper erzielt und bei der hohen Schmelzsäule werden die aufsteigenden Natriumdämpfe voll ausgenutzt. Dabei wird die anfangs syrupartige Schmelze durch die plötzliche Wärmeentwicklung so dünnflüssig, dass sich das reducirte Aluminium in einen 10 Pfund schweren Regulus am Boden ansammeln kann. Man giesst die Schlacke in einen grösseren eisernen Behälter und das Metall in einen kleineren. Wenn man zuerst nur ein Drittel des Natriums zusetzt, so nimmt das zuerst abgeschiedene Aluminium Verunreinigungen des Kryoliths von Eisen und Silicium (1—3 Proc.) auf und man erhält bei Beendigung des Processes, nach dem Abstechen der Schmelze in einen zweiten Konverter, ein 98—99 procentiges Aluminium (D.R.P. No. 50 723). Noch reineres Aluminium wird in Tiegeln aus feuerfestem Thon hergestellt.

Aus der Schlacke, welche ungefähr 40 Proc. Fluornatrium, 43 Proc. Chlornatrium, 15 Proc. Kryolith, etwas Thonerde und 0,75 Proc. Aluminiummetall in feinvertheiltem Zustande enthält, gewinnt man durch Schmelzen mit Kupfer Aluminiumbronce. Die hierbei fallende Schlacke wird mit schwefelsaurer Thonerde ($Al_2 3SO_4$) erhitzt, wobei sich Kryolith und Glaubersalz bildet:

$$12NaFl + Al_2 3SO_4 = Al_2Fl_6, 6NaFl + 3Na_2SO_4.$$

Nach Auslaugen des letzteren geht das regenerirte Rohmaterial wieder in den Process.

Die Alliance Aluminium Company verkaufte 1890 ihre Aluminiumfabrikate in Hamburg zu folgenden Preisen:

Qualität	C.	90—95	Proc.	Aluminium	zu 26,50	Mark.
„	B.	95—97	„	„	„ 31,00	„
„	A.	97—98,5	„	„	„ 36,00	„
„	AA.	98,5—99,5	„	„	„ 47,50	„

4. **Das Verfahren von Ludwig Grabau.** Anfangs versuchte Grabau aus Hannover Aluminiumlegirungen auf pyroelektrischem Wege (D.R.P. No. 44511) in gekühlten Polzellen (D.R.P. No. 45012) zu gewinnen, wobei die Schmelzung nicht direkt durch den Lichtbogen selbst, sondern innerhalb eines flüssigen Metallpoles unter der Oberfläche und durch die Hitze desselben erfolgen sollte. Das Schmelzgut war von der Seite oder vom Boden her in den Ofen zu bringen (Ztschr. f. angew. Chem. **1889**, 19) und der geeignete Abfluss der Schmelzmassen aus demselben ermöglichte einen kontinuirlichen Betrieb. Später wandte sich Grabau dem metallurgischen Reduktionsverfahren zu.

Bei diesem neuen Verfahren erhitzt der Erfinder auf seiner Versuchsfabrik zu Nienburg an der Weser nicht nur die zu reducirende Aluminiumverbindung vorher, sondern er wendet auch das Natrium behufs kräftiger Reaktion in geschmolzenem Zustande an; zugleich sucht er aber die Aufnahme von Verunreinigungen aus den Wänden der Schmelzgefässe aus Eisen oder Thon seitens der schmelzenden Aluminium-Alkalifluoride durch Kühlung zu vermeiden. Nach dem Zusatzpatent No. 49311 sollen auch ungekühlte Gefässe verwandt werden. Als Ausgangsmaterial dient das (bei 600—700° C.) unschmelzbare Aluminiumfluorid (Al_2Fl_6), bei dessen Reduktion durch Natrium die Mengenverhältnisse so gewählt werden (D. R. P. No. 47031), dass leichtflüssiger künstlicher Kryolith entsteht:

$$2Al_2Fl_6 + 6Na = 2Al + Al_2Fl_6 . 6NaFl.$$

Das ungeschmolzene Aluminiumfluorid greift an und für sich die Reduktionsgefässe nicht an und der schmelzende Kryolith erstarrt an den gekühlten Wänden zu einer schützenden Kruste (k).

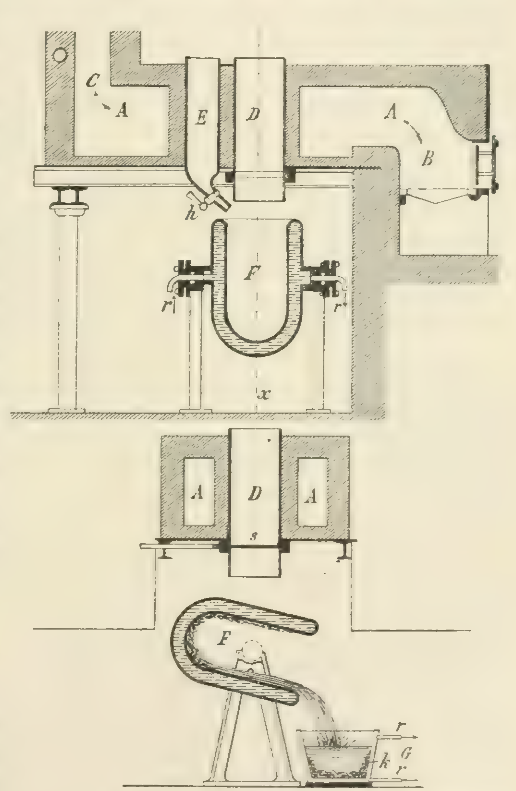


Fig. 60 u. 61. Aluminiumgewinnung nach dem Verfahren von L. Grabau.

Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Ofen mit Feuerung B (Fig. 60 u. 61), deren Gase auf ihrem Wege durch den Kanal A zur Esse C zwei eiserne mit Chamotte umkleidete Gefässe D und E erhitzen. D ist zur Aufnahme des Fluoraluminiums bestimmt und mit einem Schieber s versehen; E hat einen Hahn h zum Ablassen des geschmolzenen Natriums. Das doppelwandige Reduktionsgefäss F und

das Ausgussgefäss *G* werden durch Wasser mittels der Rohrleitungen *r* und *r* gekühlt. In das rothglühende Gefäss *D* wird Kryolith gefüllt und wenn er rothwarm geworden ist, was an dem Entweichen weisser Dämpfe zu erkennen ist, das Gefäss *E* mit Natrium beschickt. Sobald dieses geschmolzen ist, entleert man es durch den Hahn in das Reduktionsgefäss und überdeckt es durch Oeffnen des Schiebers *s* mit dem pulverförmigen Aluminiumfluorid. Durch die eintretende Reaktion entsteht eine grosse Hitze, durch welche der gebildete Kryolith dünnflüssig wird und das Aluminium sich zu einem Regulus sammelt. Die Reaktion dauert nur wenige Sekunden und über 90 Proc. des Natriums werden dabei ausgenützt. Nach dem Auskippen des Reduktionsgefässes kann die Operation sofort von neuem beginnen.

Das bei diesem Process benutzte Natrium wird nach einem eigenen Verfahren aus Kochsalz hergestellt, wobei Chlor als Nebenprodukt gewonnen wird (D.R.P. No. 51898. 8. 10. 1889). Weil die zum Auffangen des Natriums bestimmte Polzelle, welche aus feuerfestem Material, am besten aus glasirtem Porcellan, besteht, sehr rasch zerstört wird, indem der Strom durch die Wandung derselben Leitung findet, macht Grabau diese leitende Verbindung unmöglich, indem er den unteren Rand der glockenförmigen Polzelle *B* aufwärts krümmt und bis über das Niveau der Schmelze gehen lässt, wie die Fig. 62 zeigt. Die Polzelle wird dadurch doppelwandig (*w* und *s*). Das Schmelzgefäss *A*, mit dem Deckel *D* geschlossen und in dem Luftbade *L* stehend, wird mittels heisser Gase, welche durch die Kanäle *G* streichen, erhitzt. Kohlenelektroden *C* bilden die Anode. Die Polzelle *B* ist mit einem hohlen eisernen Körper *E* als negativem Pol, der mit der Schmelze durch den Stab in leitender Beziehung steht, dicht zusammengefügt. Das entwickelte Chlor zieht durch *d* ab; das Natrium dagegen durch das Rohr *a* und tropft in das Gefäss *S*, in der Glocke *M* durch indifferente Gase vor der Oxydation geschützt. Die Oeffnung *e* dient zum Nachfüllen von Salz und die Bohrvorrichtung *H* zur Beseitigung gelegentlicher Verstopfungen.

Die Erzeugung des künstlichen Kryoliths hat für das Verfahren von Grabau eine grosse Tragweite, indem die Herstellung von Aluminiumfluorid aus schwefelsaurer Thonerde (Al_23SO_4) und Kryolith unter Zuhülfenahme von etwas Flussspath ($CaFl_2$) (D.R.P. No. 48535. 8. 3. 1889) sich zu einem vollständigen Kreisprocesse gestaltet. Man behandelt eine Lösung von Aluminiumsulfat in der Wärme mit gepulvertem Flussspath, wobei ein Theil der Schwefelsäure unter Gypsbildung durch Fluor ersetzt wird:

$$Al_23SO_4 + 2CaFl_2 = Al_2Fl_4SO_4 + 2CaSO_4.$$

Die Thonerdesulfat-Fluoraluminium enthaltende Lösung zieht man von dem unlöslichen Gyps und Flussspatrückstand ab, dickt sie ein und vermischt sie mit so viel Kryolith, dass die zurückbleibende Schwefelsäure durch das Alkali des Kryoliths gebunden wird:

$$3Al_2Fl_4SO_4 + Al_2Fl_6 . 6NaFl = 4Al_2Fl_6 + 3Na_2SO_4.$$

Das Gemenge wird getrocknet und nach dem Glühen das Natriumsulfat ausgelaugt, wobei als Rückstand technisches Fluoraluminium bleibt, welches nach dem Trocknen das Ausgangsmaterial für die Aluminium-

gewinnung bildet. Auf diese Weise ist ein vollständiger Kreisprocess geschaffen, in welchen nur Aluminiumsulfat, Flussspath und Natrium hineingehen. Natürlicher Kryolith, der stets mit Eisenspath und Kieselsäure verunreinigt ist, wird nur zur Inbetriebsetzung gebraucht. (Weitere Vorschläge zur Natriumgewinnung finden sich D.R.P. No. 30 414, 1884; E.P. 6367, 1884; Ztschr. f. angew. Chemie, **1893**, 486.)

Nach einer anderen Herstellungsweise von reinem Fluoraluminium (D.R.P. 69 791) soll gepulverter, calcinirter Thon in

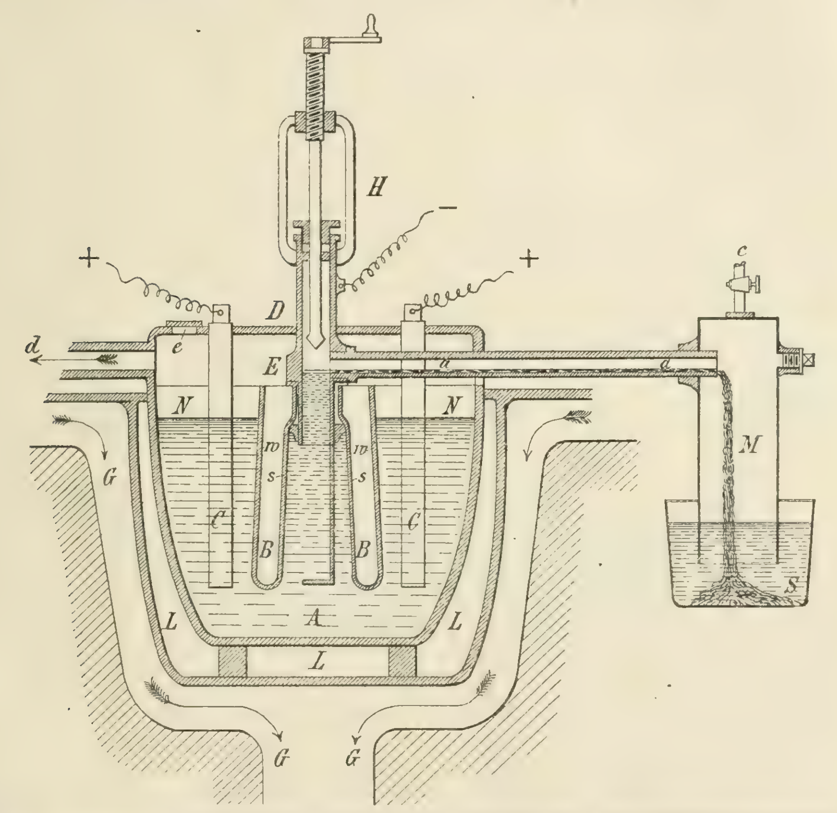


Fig. 62. Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Chloriden.

mässigem Ueberschusse mit 12proc. Flusssäure behandelt werden, wobei die Temperatur durch Abkühlen auf 95° im Max. zu halten ist; bei Anwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure ist dieselbe durch Erwärmen entsprechend zu erhöhen. (Ztschr. f. angew. Chemie **1893**, 462). Die Flusssäure soll fast ganz zur Bildung von Fluoraluminium ausgenutzt werden.

Die eisenhaltige Lösung, mit 15 bis 16 Proc. Aluminium, wird zur Abscheidung von Blei, Arsen etc. und zur Reduktion des Eisenoxydes mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der Lösung krystallisirt beim Abkühlen Fluoraluminium (Al_2Fl_6, 18 H_2O) aus. Das Eisen, welches ohne vorhergehende Reduktion als Eisenoxydfluorid

mit krystallisirt wäre, wird durch Ansäuren der Lösung am Ausfallen verhindert (D.R.P. No. 70155).

Grabau glaubt das Kilogramm Natrium für 1—1,50 Mark und das Aluminium bei einer Produktion von 200 kg in 24 Stunden für 10 Mark (Gestehungskosten) herstellen zu können. Durch einen Aluminiumpreis von 4 Mark ist auch diese Kalkulation längst überholt.

Die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums.

1. **Das Verfahren der Gebrüder Cowles.** Nachdem William Siemens zuerst auf der Pariser elektrischen Ausstellung von 1881 Schmelzungen in Tiegeln mittels des elektrischen Flammenbogens vorgeführt hatte, gelang es Eugen H. und Alfred H. Cowles in Cleveland, Ohio, einen elektrischen Schmelzofen herzustellen, in dem die mit Kohle vermischten Sauerstoffverbindungen der Leichtmetalle, besonders des Aluminiums, zersetzt werden. Das Verfahren bewährte sich nach dem im Journ. of the Franklin-Institut v. 20. 1. 1886 erstatteten Bericht vollständig in der Versuchsanlage der „Cowles Electric Smelting and Aluminium Co.“ auf den Werken der Bruss-Company zu Cleveland im Staate Ohio, wo acht Oefen im Gange waren, denen zwei Brussmaschinen den Strom lieferten. Die grösste derselben von 125 HP. erzeugte bei 907 Umdrehungen einen Strom von 1575 Amp. Stromstärke und 46,7 Volt Spannung. Im Anschluss an diese Versuche erwarb die Gesellschaft eine Wasserkraft von 1000 Pferdestärken, um daselbst in einer

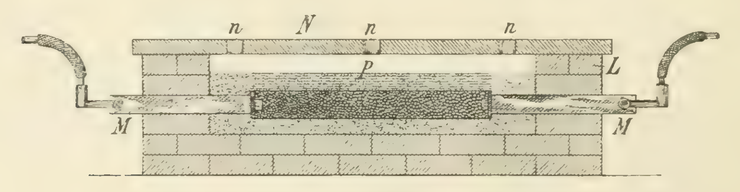


Fig. 63. Schmelzofen von Cowles zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminiumlegirungen.

grossen Anlage täglich 2 bis 3 Tonnen Aluminiumbronce herzustellen.

Der Schmelzofen von Cowles (B.H.Z. **1885**, 560; Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1886**, 140), den die Figur 63 zeigt, ist 1,5 m lang und 0,30 m breit, aus feuerfesten Steinen *L* gebaut und mit einem eisernen Deckel *N* versehen, in dem sich einige Löcher *n* befinden, damit die bei der Reduktion entstehenden Gase abziehen können. Auf der Sohle des Ofens, dessen Wände eine Stärke von 23 cm haben, wird zunächst eine handhohe Schicht feinpulverisirter (zur Verhinderung des Zusammenbackens mit Kalkmilch getränkter und wieder getrockneter) Holzkohle ausgebreitet; darüber kommt das zu reducirende Material, also behufs Erzeugung von Aluminium thonerdehaltige Mineralien wie Bauxit, Korund, Smirgel u. a. in geschrotenem Zustande, gemischt mit Holzkohlenstückchen zu liegen und erhält mit Hülfe eines rechteckigen Blechrahmens die Gestalt eines prismatischen Körpers *P* von etwa 1 m Länge. Der übrige Raum des Ofens wird mit Kohlenpulver *O* ausgefüllt. Des besseren Ausbringens

wegen, da Aluminium allein sich zu sehr verflüchtigt und oxydirt, strebt man nur die Gewinnung von Legirungen an und fügte anfangs der Beschickungsmasse Stückchen von Kupfer (Eisen, Zinn) bei; später steckte man Stäbe kreuzweise und senkrecht zur Längenachse des Ofens hinein. Die an den beiden schmalen Seiten eingeführten Elektroden *M M* sind Kohlenklötze von 0,75 m Länge und fast quadratischem Querschnitt von 0,75 cm Seite. Zur Leitung des Stromes von der Maschine zum Ofen dient ein Kabel von 13 Drähten (je 0,75 cm dick).

Beim Beginn der Operation wird in den Stromkreis ein Widerstandskasten eingeschaltet, der in Wasser steckt und genügt die ganze Arbeit der Maschine in Wärme umzusetzen. Auf diese Weise ist trotz der Kupfermassen zwischen den Elektroden kein Kurzschluss möglich. Beim Verringern des Widerstandes zeigt das Ampèrometer eine sprunghafte Aenderung der Stromstärke zwischen 200 und 800 Amp.; dann steigt die Nadel des Instruments in 8 bis 10 Minuten allmählig auf 1000 Amp., bis das Hervorbrechen von grünlich gefärbten Flammen, verbunden mit einer Kohlenoxydexplosion, den Beginn der Reaktion anzeigt. Die Flamme wird jetzt gelbweiss und nach Entfernung alles Widerstandes steigt die Stromstärke bis auf 1500 Amp. Der regelmässige Verlauf der Thonerdereduktion ist von einer lebhaften Entwicklung weissen Rauches begleitet. Wenn dieselbe nachlässt und die Maschine zu sehr belastet ist, tritt eine mechanische Regulirung ein durch weiteres Herausziehen der Elektroden. Nach einer Stunde etwa ist die Reduktion erfahrungsmässig beendigt. Der Ofen wird ausgeschaltet und ein anderer kommt an die Reihe.

Auf dem Grunde des Ofens findet sich Aluminiumbronce mit 15 bis 35 Proc. Aluminium, welcher beim wiederholten Umschmelzen soviel Kupfer zugesetzt wird, dass bestimmte Legirungen mit 10 und 15 Proc. Aluminium entstehen.

Ueber den Verlauf der Thonerdereduktion herrschen verschiedene Auffassungen. Die Erfinder selbst nehmen weder eine wirkliche elektrolytische Zersetzung, noch eine direkte Reduktion durch Kohle an, sondern eine bei der grossen Hitze stattfindende Dissociation unterstützt und fixirt durch Kohle. Nach anderer Meinung soll bei diesem Processe überwiegend eine rein chemische Wirkung der drei Körper: Kohle, Kupfer und Thonerde, auf einander bei sehr hoher Temperatur die Zersetzung der letzteren veranlassen, wie sie Benzon schon 1859 ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes ausgeführt habe (D. **153**, 356; **156**, 154). Die Elektrolyse könne nur eine untergeordnete Rolle spielen, da der Strom auf die Thonerde, welche, selbst nach dem Schmelzen, ein weit schlechterer Elektricitätsleiter wie Kohle und Kupfer ist, nur im Verhältniss ihrer Leitungsfähigkeit zu der der anderen Körper einwirken könne. Versuche von Hampe ergaben keine Bestätigung der Beobachtungen von Benzon (Ch. Z. **1888**, 391), so dass die Annahme, es finde wirklich Elektrolyse statt, nicht zu umgehen ist.

Der Erfolg des Cowles'schen Verfahrens ist ein bedeutender. Ehe es ins Leben trat, kostete das Pfund 10proc. Aluminiumbronce in Amerika 1.30 Dollars (12.50 Mark das Kilo); dagegen konnte es

die genannte Gesellschaft alsbald mit 60 bis 45 Cents (5,80 bis 4,35 Mark das Kilo) abgeben. Der theoretische Kraftverbrauch für 1 kg Aluminium (in der Bronce) beträgt 8,87 Pferdekraftstunden, während im Betriebe durchschnittlich 40 Pferdekraftstunden (die Grenzen sind 53,2 und 25) erforderlich waren. Hiernach ist die Ausnutzung der Kraft noch eine sehr unvollkommene, wofür der Grund zum grossen Theil in einer Wiedervereinigung schon ausgeschiedenen Aluminiums mit Sauerstoff zu suchen sein wird. Das im Ofen verdampfende Aluminium zerlegt in den kälteren Zonen des Ofens Kohlenoxydgas und der während der Reaktion aufsteigende weisse Rauch wird wohl als zurückgebildete Thonerde anzusprechen sein.

2. **Das Héroult'sche Verfahren** (Schweizerische Bauztg. **1888**, 28). Das Princip des Héroult'schen Verfahrens besteht darin, durch den elektrischen Strom zwischen bestimmten Elektroden Thonerde zu schmelzen und dieselbe ohne weitere Beimengung eines anderen Elektricitätsleiters oder Flussmittels zu zerlegen. Die negative Elektrode besteht aus geschmolzenem Metall, wie Kupfer, Eisen, Zinn, welches das abgeschiedene Aluminium aufnehmen soll; die positive Elektrode wird aus einem Bündel von Kohlenstäben gebildet. Dieses taucht in die wasserklare Schicht der geschmolzenen Thonerde ein und wird bei der Reduktion derselben durch deren Sauerstoff allmählig zu Kohlenoxydgas verbrannt. (D.R.P. 47165. 8. 12. 1887.)

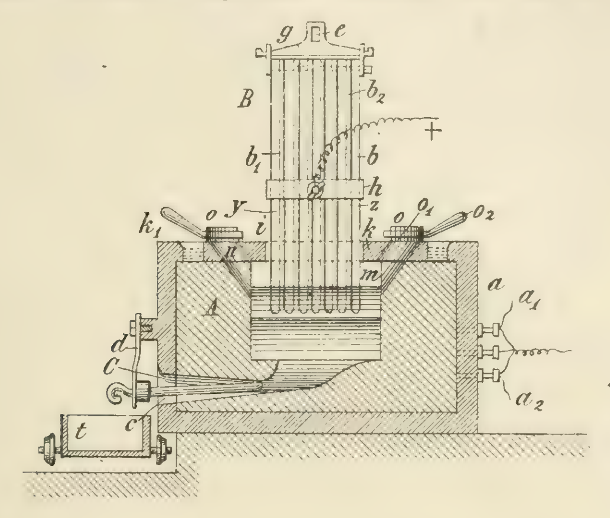
Die Schmelzung und Zersetzung der Thonerde geschieht in einem Tiegel, welcher die geschmolzenen Metalle und Oxyde aufnimmt und von einer Metallhülle umgeben ist. In diese wird der elektrische Strom (neg. Pol) geleitet, so dass der Tiegel selbst einen Theil des Kreislaufes bildet. Die ungefähre Anordnung des Apparates ist aus der Figur 64 und 65 zu ersehen. *a* ist der auf dem Boden isolirt aufliegende, oben offene Kasten von Eisen oder einem anderen Metalle, in dem durch Ausfütterung mit starken Kohlenplatten der Tiegel *A* gebildet wird. Die Fugen derselben werden durch einen Kitt aus Theer oder Melasse gedichtet. Um die ganze Verbindung möglichst gut leitend zu machen, wozu eine innige Berührung gehört, wird der Kasten *a* um das Bassin aus Kohle herumgegossen. Eine Anzahl von Stiften a_1, a_2 . . . aus Kupfer, dienen zur Befestigung des negativen Leitungskabels. Der Boden des Tiegels *A* hat an seiner tiefsten Stelle einen seitlichen Kanal *C* zum Ablassen der Aluminiumlegirung in die Ingotform *t*, der durch einen Kohlenstab *c*, mittels des Bügels *d* geschlossen gehalten wird.

In den Tiegel *A* taucht die positive Elektrode *B*, welche aus einzelnen Kohlenplatten *b*, b_1, b_2 . . . besteht. Dieselben können dicht auf einander gelegt oder mit Zwischenräumen versehen sein, die dann mit Kupferstreifen oder mit weicher Kohle ausgefüllt sind. Die Kohlenplatten sind am oberen Ende durch ein Rahmenstück *g* zusammengefasst und werden in einer Kette an der Oese *e* aufgehängt, mittelst deren das Bündel aus Kohlenplatten höher oder tiefer eingestellt werden kann. An einem mittleren Rahmenstück *h* wird das positive Leitungskabel befestigt.

Das Schmelzbassin wird mit Graphitplatten *k* überdeckt, welche eine Aussparung *i* für das Kohlenbündel haben und mit Oeffnungen

n, m zur Materialeinführung versehen sind. Diese werden mit Deckeln o, mit Fassungen o_1 und Handhaben o_2 geschlossen gehalten. Zwischen der Graphitplatte k und dem Rande des Kastens a befindet sich eine Ausfüllung k_1 mit Kohlenpulver.

Die Inbetriebsetzung ist sehr einfach. Zunächst wird der Schmelztiegel mit Kupfer in zerkleinertem Zustande beschickt und dasselbe durch Senken des Kohlebündels im elektrischen Lichtbogen geschmolzen. Hierauf bringt man Thonerde auf das als negativer



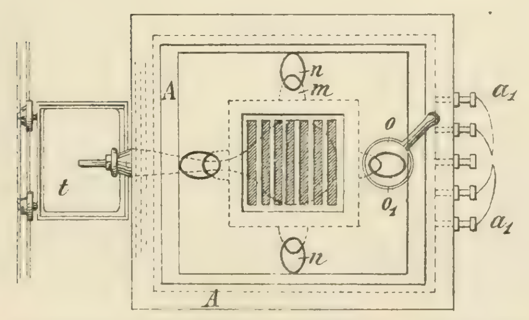


Fig. 64 u. 65. Schmelzofen zur Gewinnung von Aluminiumlegirungen nach dem Héroult'schen Verfahren.

Pol dienende Kupferbad, die nach dem Schmelzen leitend wird und bei eintauchendem Kohlebündel vom durchgehenden Strome eine Zersetzung in ihre Bestandtheile Aluminium und Sauerstoff erfährt. Letzterer bildet am positiven Pol Kohlenoxydgas, welches entweicht; ersteres legirt sich mit dem Kupfer zu Aluminiumbronce. Das Bassin wird jetzt nach Bedarf (kontinuirlich oder in Intervallen) mit Kupfer und Thonerde beschickt und der Stromwiderstand durch Höher- oder Tieferstellen des Kohlebündels geregelt. Von Zeit zu Zeit erfolgt ein Abstich des blauglühenden Metalls in

die Ingotform, wobei man die Anode aus dem Bade heraushebt. Die zur Durchführung dieses Processes angewandte Stromstärke beträgt 12000 bis 13000 Ampère bei einer Spannung von 12 bis 15 Volt.

Die „Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft" zu Neuhausen hat die Gerechtsame, dem Rheinfall 20 cbm Wasser in der Sekunde zu entnehmen und betreibt gegenwärtig mit dem halben Quantum bei ca. 20 m Gefälle zwei Jonval-Turbinen von je 600 und eine von 300 Pferdestärken. Zwei riesige elektrodynamische Maschinen jede zu 600 Pferdestärken mit 6000 Ampère Stromstärke bei 20 Volt Spannung liefern den Strom zur Reduktion der Thonerde; eine kleinere Maschine von ungefähr 300 Pferdestärken dient zur Erregung des mit 24 Polen versehenen Magnetfeldes derselben. Das ganze Magnetgestell ist in einem Stücke gegossen und wiegt ohne Kupferwicklung bei einem äusseren Durchmesser von 3,6 m 12000 kg.

Mit diesen Einrichtungen können täglich 3000 kg 10 procentige Aluminiumbronce (also 300 kg Aluminium) im kontinuirlichen Betriebe erzeugt werden. Man stellt auch Aluminiummessing und Ferroaluminium her; überhaupt kann jede Aluminiumlegirung gewonnen werden, soweit das zur Aufnahme des Aluminiums bestimmte Metall in der Hitze nicht verdampft.

Beachtenswerth ist, dass die Ausbeute im Héroult-Ofen grösser ist, als der Stromstärke bei Zersetzung von Al_2O_3 entsprechen würde; die abgeschiedenen Metallmengen entsprechen vielmehr den Formeln Al_6O_3, Al_4O_3 oder AlO und es muss angenommen werden, da es sich thatsächlich um einen rein elektrolytischen Process handelt, dass in der Blauglut nur sauerstoffärmere Verbindungen des Aluminiums als Al_2O_3 existiren.

3. **Das Verfahren von Dr. Kleiner-Fiertz.** Ein von der Gesellschaft zu Neuhausen übernommenes Verfahren, Reinaluminium durch Elektrolyse zu gewinnen, rührt von Dr. Kleiner-Fiertz in Zürich her (D.R.P. Nr. 42022). Die zu reducirenden Alkalidoppelfluoride werden in Gefässe gebracht, deren Wandungen mit Bauxit oder Thon gefüttert sind und in welche die verstellbaren Elektroden von oben und unten einmünden. Der Lichtbogen besorgt die Schmelzung der gepulverten Massen, wobei sich das Aluminium an der unteren negativen Elektrode abscheidet, während der Elektrolyt sich durch Aufnahme der Thonerde aus der Auskleidung der Gefässe regenerirt.

4. **Das Verfahren von Minet und das von Hall.** Ein anderes Verfahren in der elektrolytischen Reingewinnung von Aluminium ist gleichzeitig und unabhängig von zwei verschiedenen Erfindern, Hall in Oberlin (Ohio) und Minet in Paris zur Ausführung gebracht. Die Methode des ersteren, welche die „Pittsburgh Red. Comp." übernommen hat, wird in der Weise charakterisirt, dass Thonerde in einem Bade von geschmolzenen Fluoriden aufgelöst und durch Elektrolyse der unverändert bleibenden Lösung Aluminium abgeschieden wird. (Journ. of the Frankl. Inst., Bd. 98, 319 u. 391.)

Adolph Minet machte seine Versuche zu Creil (Dep. Oise) und elektrolysirte ein feuerflüssiges Bad von 40 Proc. Kryolith und

60 Proc. Chlornatrium, wobei das Bad ständig durch Thonerde oder Bauxit regenerirt wird. Die beiden Erfinder sind verschiedener Meinung über die stattfindende Zerlegung. Hall nimmt an, die Thonerde selbst werde elektrolysirt und die lösenden Fluoride blieben unberührt; Minet dagegen vertritt die zweifellos richtige Ansicht, dass die Fluoride elektrolysirt würden und dass das freiwerdende Fluor mit der Thonerde frisches Fluorid bilde und so den Bestand des Bades unverändert erhalte.

Das Verfahren von Minet wird von den Aluminiumwerken zu St. Michel in Savoyen ausgeübt, wo von einer zur Verfügung stehenden 30000 pferdigen Wasserkraft einstweilen 6000 Pferdestärken ausgenutzt werden. Die Stromstärke beträgt 3600 Amp.; die Stromdichte 1 Amp. a. d. Quadratcent. an der Anode und 0,5 bis 2,5 Amp. an der Kathode. Als negative Elektrode dient ein mit Kohle ausgekleidetes Gefäss, auf deren Oberfläche das Aluminium abgeschieden wird, worauf es niedersickernd, sich am Boden sammelt, von wo es zeitweise durch eine Ausflussöffnung abgelassen wird. Eine solche Ausfütterung mit Kohle hält 20 bis 30 Tage, da sie durch den dünnen Aluminiumüberzug vor der Zerstörung geschützt wird.

Das Doppelsalz Aluminiumchlorid-Natriumchlorid ($Al_2Cl_6 \cdot 3\,NaCl$) erwies sich als zu flüchtig. Bei seiner Verwendung wurde der Elektrolyt zu rasch verbraucht. Das Aluminiumfluorid-Natriumfluorid zeigte sich genügend flüssig und verdampfte bei der herrschenden Reduktionstemperatur von 800 bis 1000° sehr wenig. Zur Regeneration des Bades wird ein Gemenge 48,2 Th. theilweise entwässserten Thonerdehydrates, 24,3 Th. Kryolith, 27,5 Th. Aluminiumoxydfluorid nebst entsprechenden Mengen Kochsalz verwendet. (Oester. Ztschr. f. B. u. H. **1893**, 491.)

Nach den Angaben von Minet (C. r. **110, 1890,** 342, 1190; **1891**, 231, 1215) wird mit einer Stromstärke von 1500 Amp. gearbeitet; die Spannung am Bade beträgt 4,55 Volt und man gebraucht zur Gewinnung von 1 kg Aluminium in der Stunde 31,3 Pferdestärken, deren jede (zu 736 V. Cb. gerechnet) 31,9 g Metall liefert. Unter Berücksichtigung des Kraftverlustes bei der Umsetzung (vrgl. Metallgewinnung durch Elektrolyse in der Einleitung) erhält man aus einer Pferdestärke nur 650 V. Cb., so dass für die gleiche Leistung wirklich 35,4 Pferdestärken erforderlich sind, von denen jede 28,2 g Aluminium in der Stunde erzeugt. Zur Gewinnung von 1 kg Aluminium in der Stunde (Aequiv. d. Alum. $^2/_3 \cdot 27{,}04$; für 1 Amp. i. d. St. 0,337 g) sind nun theoretisch erforderlich:

$$4{,}55 \text{ Volt} \cdot \frac{1000}{0{,}337} \text{ Amp.},$$

und praktisch sind verbraucht:

$$650 \text{ V. Cb.} \times 35{,}4 \text{ HP}.$$

Die Ausnutzung der aufgewandten Kraft beträgt mithin:

$$\frac{4{,}55 \text{ Volt} \times 2967{,}4 \text{ Amp.}}{650 \text{ V. Cb.} \times 35{,}4 \text{ HP}} = 0{,}58$$

oder 58 Proc. Der Erfinder glaubt durch Ermässigung der elektromotorischen Kraft auf 4 Volt, wobei keine Stromtheilung zwischen den Salzen des Elektrolyten mehr eintritt, und Chlornatrium nicht

mehr zerlegt wird, die Ausnutzung auf 70 Proc. bringen zu können. Nach Hampe ist die Hauptursache der verhältnissmässig geringen Kraftausnutzung in der lösenden Wirkung der Fluoride auf das Aluminium in statu nascendi zu suchen.

Die Kraftausnutzung bei der direkten Elektrolyse der Thonerde stellt sich noch weit geringer. In Neuhausen erhält man mit einer Pferdestärke (650 V. Cb. entsprechend) in der Stunde 20 g Aluminium. Zur Zersetzung von 1 kg Thonerde sind theoretisch 5394 Wärmeeinheiten erforderlich; hiervon ist aber die bei der Bildung des Kohlenoxydgases an der Anode entwickelte Wärme in Abzug zu bringen. Ein Molekül Al_2O_3 zersetzt sich mit drei Atomen C zu zwei Atomen Al und drei Molekülen CO; es werden also auf 1 Gew.-Th. Aluminium $\frac{36}{54,08} = 0,67$ Gew.-Th. Kohle zu Kohlenoxydgas verbrannt und dabei $0,666 \times 2473 = 1647$ Cal. erzeugt, durch welche sich obige 5394 Cal. auf 3747 Cal. ermässigen. Praktisch werden

$$1000 \times \frac{650 \text{ V. Cb.} \times 60 \text{ Min.} \times 60 \text{ Sec.}}{20 \text{ g} \times 9,81 \times 426 \text{ kgm}} = 28\,000 \text{ Cal.}$$

zur Herstellung von 1 kg Aluminium verbraucht. Die Ausnutzung beträgt also nur $\frac{3747}{28\,000} \times 100 = 13,4$ Proc.; die übrigen 86,6 Proc. werden bei Ueberwindung der Widerstände grössten Theiles in Wärme umgesetzt.

5. **Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumsulfid.** (D.R.P. No. 68909. 18. 11. 90.) Die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft zu Neuhausen verarbeitet neuerdings Aluminiumsulfid und gewinnt daraus sehr reines Aluminium. Das neue Verfahren selbst wird geheim gehalten; doch sollen die Vortheile gegenüber den älteren erheblich sein, indem bei geringerem Arbeitsaufwande die Kohle der Anode sich unverändert erhält, weil die Reduktionstemperatur des Bades niedriger liegt, als die Verbrennungstemperatur der Kohle mit Schwefel. Zudem ist der Elektrolyt specifisch leichter als das abgeschiedene Metall, so dass dieses zu Boden sinkt und Kurzschlüsse — durch Schwimmen desselben auf dem Bade, wie es bei der specifisch schwereren Thonerde möglich war (vrgl. D.R.P. 50508) — vermieden werden. Als Lösungsmittel für das Schwefelaluminium dient Chlorkalium oder Chlornatrium. Die Spannung am Bade beträgt nur 2.5 bis 3 Volt, wenn der Elektrolyt in einem besonders geheizten Ofen flüssig gehalten wird (D.R.P. No. 68909), dagegen 5 Volt, wenn der elektrische Strom die Schmelzung besorgt. Falls durch Ueberleiten von reducirenden Gasen die Oxydation verhindert wird, können die entwickelten Schwefeldämpfe nutzbar gemacht werden. Das Neuhauser Werk soll mit 5000 Pferdestärken gegenwärtig 2000 kg Aluminium täglich herstellen und das Verfahren der direkten Thonerdereduktion gänzlich aufgegeben haben. Ueberhaupt sollen die auf direkte Gewinnung von Aluminiumlegirungen gerichteten Verfahren nicht mehr ausgeführt werden.

Wie sich die Fortschritte auf diesem Gebiete überstürzen, ist aus den Mittheilungen von W. J. 1894 zu ersehen, wonach Castner

und Netto ihre Fabrikation aufgegeben haben, während Grabaus Werk noch kein Aluminium auf den Markt bringt.

6. **Das Verfahren von Maussier.** Ein vom Thonerdesilikat ausgehendes Verfahren der Aluminiumgewinnung rührt von Maussier her und soll im grossen Stile zur Ausführung gelangen (Iron, **1889**, 468). Es mag erwähnt werden, obgleich die Beschreibung nichts weniger wie klar ist. Die Arbeit zerfällt in drei Operationen: die Befreiung von der Kieselsäure, die Reduktion und die Schmelzung (the desilification, the reduction and the liquation). Die Herstellung von Aluminiumfluorid aus Thonerdesilikat wird mittels Fluorcalcium in hoher Temperatur bei Gegenwart von Kohle bewirkt, die Reduktion ebenfalls in Gegenwart von Kohle durch weissglühendes Eisen oder Mangan und die Trennung des Aluminiums von Mangan oder Eisen durch Ausschöpfen der geschmolzenen Masse in Eingüsse aus Kohlensubstanz.

Die neueren Vorschläge zur Aluminiumgewinnung, welche nicht in grösserem Massstabe zur Ausführung gelangt sind und über deren Unwerth in vielen Fällen kein Zweifel besteht, sind sehr zahlreich. Der Raum erlaubt ein näheres Eingehen auf dieselben nicht; da sie aber in ihrer Gesammtheit geeignet sind, einen Ueberblick über die mannigfachen Bestrebungen auf diesem Gebiete zu geben, mag wenigstens darauf hingewiesen werden.

Vorschläge zur Reduktion von Sauerstoffverbindungen der Thonerde finden sich: E.P. 1936. 1884; 7426. 1887; D.R.P. 31089, 32116. 1883; 32644. 1884; 48040, 49329. 1889; 56913, 57807, 59406. 1890; 59888, 62353, 62851. 1891. Zersetzung von Halogenverbindungen des Aluminiums: E.P. 10605. 1886; 16727. 1887; 15156. 1888. D.R.P. 26182, 27142, 27551 u. 52. 1883; 34407, 34728, 45378. 1885; 42578. 1886; 49915, 50370, 50054, 54133, 57369. 1889; 59240. 1890. Zersetzung von Schwefelaluminium: D.R.P 45775. 1888; 54132. 1889; 63995. 1890. Zeitschr. f. angew. Chemie **1892**, 483.

Vorschläge und Verfahren zur Magnesiumgewinnung.

Für Magnesiummetall hat sich bislang kein grosser Bedarf entwickelt. Als Raffinationsmittel hat es ausser für Nickel (vrgl. Raffination des Nickels) keine Bedeutung, da es die Metalle spröde machen soll. Hauptsächlich wird es zu Beleuchtungszwecken als Magnesiumband und Magnesiumpulver verwendet.

Gerhard und Smith wollen durch Elektrolyse einer wässerigen Ammonium-Magnesiumsulfatlösung in der Wärme Legirungen von Magnesium mit anderen Metallen wie Nickel und Kupfer herstellen (E.P. 16651), und eine ähnliche Anregung geht von M. de Montgelas aus, welcher eine Lösung von 1 Theil Zinkchlorid und 2 Theilen Magnesiumchlorid (18° B.) anwendet. Diese Vorschläge werden wohl auf dieselbe Stufe zu stellen sein, wie alle ähnlichen für das Aluminium gemachten.

E. v. Püttner will das Magnesium durch Destillation magnesiumhaltiger Materialien (Dolomit, gebrannter Magnesit) mit Kohle oder Eisenoxyd und Kohle bei Weissglut gewinnen (D.R.P. 31319); doch ist von Joh. Walther nachgewiesen worden, dass dies in Muffeln, wo Bedingungen wie bei der Zinkdestillation herrschen, nicht möglich ist. Ausserdem sollen manche für das Aluminium angegebenen Gewinnungsmethoden auch für das Magnesium anwendbar sein, ohne dass indessen etwas darüber bekannt geworden ist, ob die Operationen Erfolg gehabt haben.

Das Verfahren von Gräzel. Das einzige Verfahren, welches zu Hemelingen bei Bremen in Ausübung steht und längere Zeit seitens der „Chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. Schering" zu Charlottenburg Anwendung gefunden hat, ist das von Gräzel (D.R.P. 26962. 9. 10. 1883), dasselbe, welches sich für die Aluminiumgewinnung als unbrauchbar erwiesen hat (vrgl. Seite 210). In einem Ofen ist eine Anzahl Schmelzgefässe neben einander angeordnet, die entweder aus Metall (Kupfer, Eisen) oder aus nichtleitendem Material (Graphit, Porcellan) bestehen. Im ersten Falle bilden die Schmelzgefässe die Kathoden, im zweiten ist ein cylindrisches Metallblech als Kathode hineingestellt. Die Porcellangefässe ihrerseits sind zum Schutze gegen das Feuer von Metallgefässen umgeben. Durch den Deckel der Zellen münden seitwärts je zwei Rohre zur Zu- und Ableitung reducirenden Gases, während in der Mitte ein Porcellancylinder hindurchgeht, welcher unten seitlich zehn schmale Schlitze hat und in den Elektrolyten eintaucht. Im Deckel dieses Cylinders ist als Anode ein bis zum Boden reichender Kohlenstab befestigt.

Diese Anordnung hat den Zweck, das innerhalb des Cylinders an der Anode entwickelte Chlor gesondert in eine Hauptleitung abzuführen. Das metallische Magnesium schlägt sich an der negativen Elektrode nieder und sammelt sich am Boden des Gefässes. Gräzel selbst verwandte zuerst Chlormagnesium; später schlug Fischer zur Gewinnung des Metalls Carnalit ($KMgCl_3 + 6\,H_2O$) vor (Ztschr. d. Ver. d. Ing. **28**, 574; **30**, 768). Das hieraus gewonnene Magnesium war natürlich kaliumhaltig und musste durch Umschmelzen mit Magnesiumchlorid davon befreit werden.

Statistisches über das Aluminium. Aluminium wurde zuerst in Frankreich gewonnen. Der Preis für das Kilogramm stellte sich 1854 zuerst auf 2400 M. (3000 Frs.), da er von dem Preise des Natriums 1600 M. (2000 Frs.) abhängig war. Nachdem bis 1864 das Natrium auf 12 M. (15 Frs.) das Kilogramm heruntergegangen war, stellte sich der Preis des Aluminiums auf 240 M. (300 Frs.) und ermässigte sich bis 1874 auf 160 M. (200 Frs.). Das Produktionsquantum schwankte lange zwischen 1000 und 2500 kg im Jahre, bis 1888 die elektrolytischen Gewinnungsmethoden anfingen der ganzen Aluminiumindustrie ein anderes Gepräge zu geben. Seit 1880 producirte Frankreich an Aluminium:

Jahr	Menge	Preis für das Kilogramm:
1880	1150 kg	
1885	1982 „	
1886	2430 „	
1887	2042 „	
1888	4155 „	74,40 M. (93 Frs.)
1889	14840 „	42.40 „ (53 Frs.)
1890	37000 „	18,80 „ (23,50 Frs.)

1890 wurden nur 187 kg Aluminium aus Frankreich exportirt; der Preis stellte sich im November 1892 für erste Qualität (Marke AIAG) bei Entnahme von 500 kg auf **5,08** M. (6,35 Frs.) franco Brüssel; geringere Quantitäten mit 20 Proc. Preisaufschlag.

Die „Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft" zu Neuhausen producirte an Reinaluminium:

	Aluminium	Preis für das kg in Mark
1890	38500 kg	27,60 (Febr.); 15,20 (Sept.)
1891	165200 „	12 (Febr.); 8 (Juli); 5 (Nov.)
1892	286000 „	5
1893	440000 „	5
1894	im ersten Semester starke Steigerung pro Rata	4

Neuerdings hat die Neuhauser Gesellschaft den Preis für das Kilogramm Aluminium auf 4 Mark heruntergesetzt.

In Grossbritannien betrug die Produktion:

	Bauxit	Aluminium
1889	9150 t	5448 kg
1890	11527 t	? „

Für die Vereinigten Staaten von Nordamerika giebt die officielle Statistik folgende Daten für die Erzeugung und die Einfuhr von Aluminium und Aluminiumbronce:

	Einfuhr an Aluminium		Produktion an Aluminium	Produktion an Aluminiumbronce
1873	1 kg	1883	31 kg	—
1874	310 „	1884	56 „	—
1880	150 „	1885	105 „	2500 kg
1885	199 „	1886	— „	23900 „
1888	612 „	1887	— „	66000 „

Der Preis für Aluminium betrug bei der „Pittsburgh Reduktion Comp.“:

	1887	1888	1889
Dollars für das engl. Pfund . . .	6	4	2
Mark für das Kilogramm . . .	55,50	37,00	18,50

Der Preis für Aluminiumbronce stellte sich 1888 bei Cowles wie folgt:

Aluminiumgehalt in Proc. . . .	2,5	5	7,5	10
Cts. für das engl. Pfd.	25	33	39	46
Mark für das Kilogramm . . .	2,31	3,09	3,61	4,26

Verwendung des Aluminiums. In der ersten Zeit ist das Aluminium in Frankreich nur zu Bijouterien, dann zu Hülsen an Operngläsern und Fernrohren verarbeitet worden. Seit der Preis des Metalles in den letzten Jahren so ausserordentlich gesunken ist, wächst die Zahl der aus Aluminium hergestellten Gegenstände von Tag zu Tage, wobei für die verschiedenen Verwendungszwecke seine Schönheit, Beständigkeit, grosse Leichtigkeit und seine übrigen hervorragenden Eigenschaften massgebend sind. Seine Unempfindlichkeit gegen organische Säuren macht es besonders geeignet zu Küchengeschirren, die nicht emaillirt zu werden brauchen. Ferner dient es zu Tischgeräthen aller Art, Trinkgefässen, Apparattheilen auf dem Gebiete der Gährungschemie, der Färberei und des Zeugdruckes, zu Schlüsseln und zu chirurgischen Apparaten; zur Verpackung als Büchsen, Schachteln. Als Blattaluminium verdrängt es den Staniol, wie es bereits das Blattsilber fast vollständig ersetzt hat. Zahllose Verwendungen kann das Aluminium in der Feinmechanik an Instrumenten finden, wie Wagebalken, Gewichtssätzen, Massstäben, Musikinstrumenten u. s. w. Unbeschränkt ist seine Anwendung im Kunstgewerbe, wo es bei der Anfertigung von allerlei Luxusgegenständen theilweise auch Holz, Elfenbein, Horn, Celluloid, Gummi ersetzen kann, theils weil es billiger, theils weil es dauerhafter oder weniger gefährlich ist. Weil es circa achtzig Mal billiger ist als Silber (dem Volumen nach), wird es dieses in der Tressenfabrikation, für die sogenannten leonischen Drahtwaaren, als Gussartikel und in vielen anderen Verwendungsarten wohl vertreten können. Das Aluminium eignet sich ferner zu Münzen, Glocken, Stimmgabeln, zu Lampengestellen, Kronleuchtern, Uhrgehäusen, zu Truppenausrüstungstheilen aller Art, für leichte Ruderboote u. drgl.; auch wird es in der Aëronautik eine Rolle zu spielen berufen sein.

Als Elektricitätsleiter für stärkere Ströme (gleichen Widerstand der Leitung vorausgesetzt) kann das Aluminium das Kupfer für gewöhnliche Zwecke nicht vertreten, wo aber grosse Festigkeit der Drähte, bei Leitung schwacher Ströme, verlangt wird, also namentlich bei Telephonleitungen in grösseren Städten, Feldtelegraphen, muss der Aluminiumdraht wegen seiner grösseren Leichtigkeit berücksichtigt werden. Die Gewichte von Leitungen aus Aluminium zu Aluminiumbronce, bei gleichem Widerstand, verhalten sich wie 1 : 4,55.

Eine der wichtigsten Verwendungen des Aluminiums, welcher ein grosser Theil der gegenwärtigen Produktion dient, ist die als Raffinationsmittel anderer Metalle wie Eisen, Stahl, Kupfer, Messing u. s. w. Seine Eigenschaft, in Temperaturen über Rothglut begierig den Sauerstoff anderer Oxyde an sich zu reissen und sich als unreducirbare, unschmelzbare und unlösliche Thonerde auszuscheiden, befähigt es hierzu in hervorragendem Grade. Auch in Laboratorien hat es als Reduktionsmittel Bedeutung. Es ist billiger wie Natrium (in Bezug auf das Aequivalent) und wie dieses in alkalischen Lösungen zu benutzen, dabei aber leichter und gefahrloser aufzubewahren.

Nickel und Kobalt.

Geschichtliches. Das Nickel ist im Abendlande erst verhältnissmässig sehr spät als Metall erkannt worden, während die Chinesen und andere asiatische Völker mit seiner Metallurgie seit Jahrhunderten, ja seit Jahrtausenden vertraut waren. Engström fand 1776 in Geräthen aus Packfong (eigentlich Pack-Tong = weisses Kupfer), welche aus China stammten, als Hauptbestandtheile Kupfer, Zink und Nickel, und eine baktrische Münze des Königs Euthydemos aus dem zweiten Jahrhundert v. Chr. G. enthielt nach W. Flight 20 Proc. Nickel und 77.6 Proc. Kupfer; war demnach fast von derselben Zusammensetzung wie unsere heutigen Nickelmünzen.

Sächsische Bergleute hatten dem kupferfarbenen Erz Rothnickelkies oder Arsennickel, aus welchem beim Verschmelzen kein Metall auszubringen war, den Ekelnamen Nickel (Kupfernickel) gegeben. Man hielt dieses Erz bis zur Mitte des achtzehnten Jahrhundert wegen der grünen Farbe seiner Lösung oder wegen seiner Eigenschaft Glasflüsse — infolge seines Kobaltgehaltes — blau zu färben, wirklich für ein Kupfer- oder Kobalterz. Erst Cronstadt erkannte 1751 die wahre Natur des in der Folge Nickel genannten Metalles, und Bergmann stellte es 1775 zuerst rein her.

Im Jahre 1824 gründete Hofrath Gersdorf bei Gloggnitz in Niederösterreich die erste Nickelhütte; dieselbe wurde 1847 nach Mandling bei Schladming verlegt. Anfangs verarbeitete man nur arsenikalische Erze; erst Berzelius richtete die Aufmerksamkeit auf die Magnet- und Schwefelkiese bei Klefa in Schweden, deren Nickelgehalt er entdeckt hatte. Die ersten Versuche aus diesem Material Nickel zu gewinnen, von Aschan unternommen, blieben ohne praktischen Erfolg, weil derselbe einen falschen Weg einschlug, indem er allen Schwefel abröstete. Er erhielt dann einen Eisenregulus mit 5—7 Proc. Nickel, welches nur unter grossem Verluste und bedeutendem Brennmaterialaufwand durch wiederholtes verschlackendes Verschmelzen koncentrirt werden konnte. Bredberg fand 1849 bis 1851 bei seinen Versuchen, dass man den Schwefel so lange beim Schmelzgut belassen müsse, bis alles Eisen entfernt sei; aber erst Stapf begründete durch Einführung einer rationellen (Haufen-)Röstung das noch heute übliche Verfahren.

Bis 1856 wurde nur in Schweden, Norwegen und Deutschland Nickel aus geschwefelten Erzen gewonnen, dann trat Nordamerika mit der Auffindung bedeutender Erzlager in Pennsylvanien in den Wettbewerb ein. Die ungeahnte Bedeutung, welche die Nickelindustrie in neuerer Zeit gewonnen hat, wurde aber erst durch die Entdeckung der reichen oxydischen Erze in Neucaledonien im Jahre 1874 ermöglicht, wenn schon diese durch vergrösserte Produktion und stark weichende Preise zunächst die Veranlassung zum Stilllegen sehr vieler europäischer Betriebe war. In den letzten Jahren endlich hat die Ausbeutung mächtiger Lager von nickelreichen Magnet- und Schwefelkiesen in Canada am Obernsee begonnen. Im Jahre 1886 eröffnete die Canadian Copper Co. die Gruben Copper Cliff, Stobie und Evans; bald darauf errichteten auch Vivian & Co. u. a. grosse Schmelzwerke.

In früherer Zeit wurde das Nickel nur zur Herstellung silberähnlicher Legirungen (Neusilber, Argentan etc.) verwendet; dann wurden galvanische Ueberzüge von Nickel auf anderen Metallen, namentlich Eisen, rasch beliebt.

Durch die vielseitige Einführung als Münzmetall stieg der Bedarf an Nickel ganz bedeutend. Im letzten Jahrzehnt hat dann Fleitmann in Iserlohn der Nickelindustrie durch Herstellung des schmied- und schweissbaren Nickels ein neues grosses Feld erschlossen. Als letzte bedeutende Errungenschaft auf diesem Gebiete ist endlich die Fabrikation des Nickelstahles zu verzeichnen. Bereits Faraday (1820), Berthier, Longmaid (1861) u. a. hatten Versuche in dieser Richtung gemacht, welche aber erfolglos blieben, weil damals nur unreines Nickel zur Verfügung stand; erst 1888 gelang die praktische Lösung der Frage, als man in Frankreich Tiegelgussstahl und Nickelraffinad aus den oxydischen Erzen Neucaledoniens verwendete.

Das Kobalt, der stetige Begleiter des Nickels, hat erst in den letzten Jahren angefangen, in ähnlicher Verwendung wie dieses, einige Bedeutung als Metall zu gewinnen. Früher machte man nur von der Eigenschaft seines Oxyduls, Glasflüsse blau zu färben, zur Herstellung der Smaltegläser Gebrauch. Schon im Alterthum fanden Kobalterze bei Aegyptern und Römern in dieser Richtung eine beschränkte Anwendung. Die eigentliche Erfindung der Blaufarbenbereitung, d. h. ihre sichere und zielbewusste Anwendung, wie sie noch gegenwärtig ausgeübt wird, ist im sechzehnten Jahrhundert im sächsisch-böhmischen Erzgebirge gemacht worden und wird einem gewissen Schürer zugeschrieben. Anfangs des siebenzehnten Jahrhunderts wurde das Blaufarbenwerk zu Johanngeorgenstadt gegründet. Das Kobaltmetall entdeckte 1735 der schwedische Chemiker Brandt, dessen Untersuchungen Bergmann 1780 bestätigte. Der Name Kobalt (ursprünglich Kobold) hat eine ähnliche Entstehung wie der des Nickels. Er war schon am Ende des fünfzehnten Jahrhunderts gebräuchlich, wurde aber damals auf verschiedene Erze angewandt, welche die Erwartung des Berg- und Hüttenmannes täuschten und beim Verschmelzen kein Metall ergaben; erst später koncentrirte er sich auf diejenigen Erze, welche Glasflüsse blau färbten, und ging dann auf das Kobaltmetall über.

Eigenschaften. Nickel. (Ni, A.G. 58,60) ist von Farbe fast silberweiss, stark glänzend, ziemlich hart und in hohem Grade politurfähig. Das Vol.G. des geschmolzenen Nickels ist 8,97, das des pulverförmigen aus dem Oxydul durch Wasserstoff reducierten 9,26. Elektrolytisch aus neutraler Sulfatlösung gefälltes Nickel zeigte nach einer Bestimmung des Verfassers ein Volumgewicht von 8,927 (auf den leeren Raum reducirt). Der S. liegt nach neueren Angaben (Schertel) zwischen 1390 bis 1420° (nach älteren bei 1600°). Reines Nickel besitzt eine sehr grosse Dehnbarkeit; dieselbe wird aber schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen ungünstig beeinflusst. Ein Zehntel Procent Schwefel oder Arsen machen das Metall bereits unwalzbar. Früher war man nicht im Stande ihm seine Sprödigkeit zu nehmen, insbesondere konnte man keine grösseren Gussstücke blasenfrei herstellen, weil das Nickel im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff aufnimmt, sowie verschiedene Oxyde und Gase löst und die letzteren, nebst den durch Wechselwirkung von Kohlenstoff und den Oxyden gebildeten Gasen, beim Erstarren entweichen lässt. Durch die von Fleitmann angegebenen Reinigungsmethoden (vrgl. Seite 252) sind diese Schwierigkeiten überwunden, und man kann jetzt ohne Schwierigkeiten dünne Bleche (unter ½ Millimeter) walzen und Nickeldraht (für Borten) ziehen, von dem erst 180 m ein Gramm wiegen. Nickel sowohl wie Legirungen aus Nickel und Kupfer lassen sich mit Eisen oder Stahl vorzüglich schweissen und durch die Bemühungen Fleitmanns in dieser Richtung ist ein völlig neuer Industriezweig zur Herstellung mit Nickel plattirter Waaren in's Leben gerufen. Die Hauptbedingung des Gelingens für die Operation ist ein vollständiger Abschluss der Luft von den zusammenzuschweissenden Flächen, was Fleitmann durch verschiedene — in seinen Patenten ausführlich beschriebene Mittel erreicht (vrgl. Seite 252). Das Nickel hat in physikalischer wie chemischer Hinsicht manche Analogien mit dem Eisen. Es ist des Magnetismus fähig und wird vom Magneten fast ebenso angezogen wie Eisen; seine Legirungen sollen jedoch zum Theil ganz unmagnetisch sein. Es hat ungefähr dieselbe Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom wie dieses (ca. 14 wenn Silber = 100 gesetzt wird). Das auf trockenem Wege hergestellte Nickel nimmt Silicium und Kohlenstoff auf, nach Jungck soll es auch Graphit enthalten; es ist aber trotz seines Gehaltes an gebundenem Kohlenstoff nicht härtbar und mit Nickel plattirte Stahlbleche verlieren sogar ihre Härtbarkeit, so lange der Nickelüberzug bestehen bleibt. Durch Kohlenstoffaufnahme wird das Metall leichter schmelzbar und stark gekohltes Nickel nimmt ein strahlig krystallinisches Gefüge an; auch die Verbindung von Nickel mit Kiesel hat grosse Aehnlichkeit mit Ferrosilicium.

Das reine Nickel hat eine bedeutende absolute Festigkeit; dieselbe übertrifft sogar bei weitem die des Eisens. Fleitmann'sches Nickel, welches vor dem Guss mit einem Zwanzigstel Proc. Magnesium versetzt war, verhielt sich nach Kollmann (St. u. E. **1881**, 72) beim Walzen im warmen und kalten Zustande wie Eisen bezw. Bessemerstahl und zeigte eine absolute Festigkeit und Ausdehnung analog mittelhartem Bessemerstahl. Die Elasticitätsgrenze wurde bei 38 kg Belastung auf den Quadratmillimeter erreicht. Die Bruchbelastung betrug 55—65 kg bei 15 Proc. Dehnung (Stabeisen 30—50 kg); auch Nickeldraht zeigte die Festigkeit des Stahldrahtes.

Durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien ist das Nickel dem Eisen bedeutend überlegen. An feuchter Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich und nur in Gegenwart von Säuren bedeckt es sich allmählich mit einem grünen Rost. Beim Erwärmen zeigt das Nickel verschiedene Anlauffarben, wie der Stahl, und in der Glühhitze überzieht es sich (an der Luft und ebenso in Wasserdampf) langsam mit dunkelgrünem Oxydul. Salzsäure und Schwefelsäure haben in der Kälte nur wenig Einwirkung auf das Metall; nur verdünnte Salpetersäure löst es rasch, während es gegen koncentrirte sich wie das Eisen passiv verhält. Gegen schmelzende Alkalien ist es ebenfalls sehr widerstandsfähig. Diese Eigenschaften machen das Nickel vorzüglich geeignet als Ueberzug (sei es durch galvanische Vernickelung, sei es durch Plattirung) das Eisen zu schützen und so zu sagen zu einem edleren Metalle zu stempeln. Die Unempfindlichkeit des Nickels gegen organische Säuren ist indessen nicht so gross, dass bei der Benützung nickelplattirter Kochgeschirre alle Vorsicht ausser acht zu lassen wäre.

Die Lösungen des Nickels in Säuren (auch in Salpetersäure) enthalten nur Oxydulsalze; durch Aetzalkalien wird daraus apfelgrünes Hydroxydul (H_2NiO_2) abgeschieden, welches beim Erhitzen in grünes Nickeloxydul (NiO) übergeht. Es ist leichter durch Kohlenstoff, Wasserstoff und Kohlenoxydgas zu reduciren wie Eisenoxydul; ferner ist hüttenmännisch noch interessant, dass Nickeloxydul sich in Oktaëdern in gewissen Gar- und Rosettenkupfern findet. Ausserdem existirt ein schwarzes, wenig beständiges Oxyd ($H_6Ni_2O_6$; Anhydrit Ni_2O_3), welches durch starke Oxydationsmittel z. B. durch Einleiten von Chlor in die Lösungen entsteht. — Die Nickeloxydulsalze sind in wasserhaltigem Zustande grün, in wasserfreiem gelb. Wichtig für die Metallurgie des Nickels sind: das in Wasser unlösliche Carbonat und Phosphat, das Chlorür ($NiCl_2 + 6\,H_2O$), welches durch Lösen des Metalls oder Oxyduls in Salzsäure erhalten wird, besonders aber Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7\,HO_2$). Dasselbe krystallisirt rhombisch (isomorph mit Eisen- und Zinkvitriol) und wird durch Glühen mit reducirenden Agentien in Nickelsulfuret (NiS) verwandelt.

Die Verwandtschaft des Nickels zum Schwefel ist geringer, zum Arsen dagegen grösser wie diejenige des Eisens. In der Natur finden sich verschiedene Verbindungen des Nickels mit Schwefel, Arsen und Antimon, die unter den Erzen aufgeführt werden. Nickel und Schwefel verbinden sich in der Hitze direkt zu Einfachschwefelnickel (NiS), einem speisgelben, spröden Körper. Halbschwefelnickel existirt nach Schweders Versuchen nicht. Aus Lösungen wird durch Schwefelalkalien schwarzbraunes Einfachschwefelnickel gefällt, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels in geringen Mengen löslich ist, sich aber durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure vor den Schwefelverbindungen der verwandten Metalle (Kobalt ausgenommen) auszeichnet. Das Verhalten der Schwefelverbindungen von Kupfer, Eisen und Nickel vrgl. Seite 235.

Kobalt (Co; A.G. 58,60; Vol.G. 8,957) ist von Farbe stahlgrau mit einem Stich in's Röthliche. Es zeigt im allgemeinen dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie das Nickel. Der S. des Kobalts liegt höher wie der des Nickels. In der Hitze ist es sehr dehnbar, in der Kälte dagegen sehr hart, spröde und von körnigem Bruche. Das Kobalt oxydirt sich etwas leichter und geht deshalb (bei Anwesenheit von Schwefel) vor dem Nickel in die Schlacke. Die wasserhaltigen Kobaltoxydulsalze haben eine rothe, die wasserfreien eine blaue Farbe, sie sind denen des Nickels analog gebildet und isomorph mit denselben; doch gibt es auch einige vom Oxyd abgeleitete, welche wegen ihrer Beständigkeit die Trennung von Kobalt und Nickel ermöglichen, z. B. salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($Co_2N_6O_{12}$. $6KNO_2$) und die Verbindung des Kobaltoxydes mit Nitroso-β-Naphtol.

Nickelerze, Kobalterze und Vorkommen derselben. Die Erze der beiden Metalle finden sich selten in solcher Menge, dass sie ausschliesslich auf Nickel und Kobalt verhüttet werden können. Als Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen — nebst einigen Zersetzungsprodukten derselben — sind sie meist mit Erzen anderer

Metalle auf Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges vergesellschaftet. Hauptsächliche Fundstätten sind das sächsisch-böhmische Erzgebirge, das Siegerland, Nassau, der Harz, Schweden, Norwegen, die österreichischen Alpenländer, Ungarn, der Kaukasus, Canada u. s. w. Die grösste Bedeutung hat in den letzten Jahrzehnten der Garnierit gewonnen, der in Neu-Caledonien gefunden und in grossen Mengen von dort nach Frankreich und Deutschland exportirt wird. Dies ist das einzige Erz, welches ohne Zwischenprodukte direkt auf metallisches Nickel verhüttet werden kann.

Die wichtigsten der Erze sind folgende: Garnierit, ein wasserhaltiges Magnesiasilikat mit wechselnden Mengen (4 bis 37 Proc.) von Nickeloxydulsilikat, durchschnittlich etwa 8 Proc. Nickel enthaltend. In reinem Zustande hat es die allgemeine Zusammensetzung: $(NiO, MgO) SiO_3 + nH_2O$. Dieses Erz wurde 1867 (und kobaltreiche Varietäten desselben 1876) in Neu-Caledonien aufgefunden. Der Garnierit findet sich als amorphe, grüne, meerschaumähnliche oder zerreibliche Masse, auch in Form warziger Stalaktiten mit Serpentin auf Gängen in olivinführendem Basalt. Mikroskopische Krystalle sind selten. Das Erz ist schwefel- und arsenfrei und enthält meist wenig Kobalt und Kupfer. Analysen von Th. Moore zeigten folgende Zusammensetzungen:

SiO_2	NiO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	MnO	H_2O
35,55	48,38	5,02	1,41	1,02	0,15	—	8,85
36,24	44,94	8,75	0,21	1,03	—	-	8,98
35,25	46,30	—	9,00	—	0,14	-	9,20
34,78	43,79	2,75	1,30	—	—	—	12,40
35,80	43,54	2,65	10,23	-	—	0,19	8,00
20,57	15,56	0,81	49,03	—	3,82	—	10,32.

In Spanien wird ein ähnliches kobalt-, arsen- und antimonfreies Nickelsilikat, der Pimelit, gefunden und verwandte Mineralien kommen in Schlesien, Sachsen, Oregon, Nordcarolina und am Ural vor, doch meist nicht in abbauwürdiger Menge.

Rothnickelkies (Arsennickel, Kupfernickel) hexagonal krystallisirend; NiAs mit 43,61 Proc. Nickel.

Chloantit (Weissnickelkies) regulär; $NiAs_2$ mit 28,2 Proc. Nickel.

Eisennickelkies, regulär; 2 FeS + NiS mit 21,81 Proc. Nickel.

Kobaltnickelkies, regulär; $(Ni, Co) S + (Ni_2, Co_2) S_3$ mit 57,9 Proc. Ni + Co; bald ist Nickel, bald Kobalt überwiegend.

Als seltenere Mineralien sind noch zu nennen: Antimonnickel (Breithauptit), NiSb; Antimonnickelglanz, $(NiSb_2 + NiS_2)$; Nickelblüthe (Nickelocker), $Ni_3 As_2O_8 + 8 H_2O$; Nickelvitriol, $NiSO_4 + 7 H_2O$.

Fast alle diese Mineralien enthalten etwas Kobalt, wenn auch meist in kleinen Mengen. Von selbständigen Kobalterzen sind zu nennen:

Kobaltglanz, regulär; $CoS_2 + CoAs_2$ mit 35,54 Proc. Kobalt.

Speiskobalt (Smaltin), regulär; $CoAs_2$ mit 28,2 Proc. Kobalt.

Kobaltmanganerz (Schwarzer Erdkobalt), $(Co,Cu)O + 2 MnO_2 + 4 H_2O$, bis 20 Proc. Kobaltoxydul enthaltend.

Hierzu treten noch die seltneren Mineralien: Kobaltblüthe, $CoAs_2O_8 + 8 H_2O$ und Kobaltvitriol $CoSO_4 + 7 H_2O$.

Die vorgenannten Erze kommen häufig in ganz geringen Mengen mit Silber-, Kupfer- und Bleierzen vor und koncentriren sich bei der Verhüttung derselben in Zwischen- und Abfallprodukten wie Speisen, Steinen, Schlacken, Ofensauen, Garkupfer etc., welche häufig das Ausgangsmaterial zu ihrer Gewinnung abgeben.

Im Arsenkies (FeSAs) findet sich häufig ein Theil des Eisens, und zwar bis 9 Proc., durch Kobalt und etwas Nickel ersetzt. Dessgleichen sind auch manche andere Kiese nickel- und in geringem Masse kobalthaltig, dergestalt, dass sie direkt auf Nickel oder Nickel-Kupfer verhüttet werden. In Europa und Nordamerika wird aus solchen Kiesen bei weitem der grösste Theil des producirten Nickels gewonnen. Besonders wichtig ist in dieser Hinsicht der von Spuren bis zu 5 Proc. betragende Nickelgehalt von Magnet- und Eisenkiesen, welche in ausgedehnten Lagern in Schweden (Klefva, Sågmyra), Norwegen (Ringeriges), Piemont (Varollo), Deutschland (Dillenburg, St. Blasien, Schlesien), Süd- und Nordamerika vorkommen. In letzterem Lande ist besonders Pennsylvanien mit der berühmten Gapgrube, Nevada und Oregon zu erwähnen. Canada, wo sich in der Provinz Ontario zu Sudbury ausgedehnte Lager von nickelhaltigem Kupferkies finden, erzeugt seit einigen Jahren bedeutende Mengen an Kupfernickel.

England, Deutschland und Frankreich importiren und verarbeiten Erze, Koncentrationssteine und Rohnickel aus Skandinavien, Ungarn, Italien, Neu-Caledonien und Canada.

Nickel- und Kobaltproben. Gegenstand der Untersuchung sind Nickelerze und Hüttenprodukte (Schlacken, Steine, Speisen etc.), Legirungen (Nickelkupfer, Nickelkobalt) und Handelsnickel.

1. Eine Nickelprobe auf trockenem Wege von Plattner herrührend, giebt gute Resultate und gestattet zugleich den Nickel-, Kobalt- und Kupfergehalt des Erzes zu bestimmen, wenn letzterer den des Nickels nicht übersteigt; doch wird die Probe gegenwärtig nur noch vereinzelt angewandt. Das Probirgut — ausgenommen Legirungen — wird vollständig abgeröstet, eventuell nach vorhergehendem Verschmelzen auf einen Stein, hierauf die Metalloxyde durch Erhitzen mit Arsen in Arsenverbindungen übergeführt und diese durch ein reducirend solvirendes Schmelzen in einer Speise angesammelt. Blei und Wismuth werden hierbei durch zugesetztes Eisen abgeschieden. Aus dieser Speise werden die einzelnen Arsenverbindungen nach einander mittels solvirenden Schmelzens mit Borax (durch einen ähnlichen Prozess wie beim Kupfergarmachen) verschlackt. Die Beseitigung des Arseneisens (Zinks und Antimons) erkennt man daran, dass der vorher trübe König blank erscheint. Hierauf wird durch Erhitzen desselben mit Kohlenpulver das überschüssige Arsen verdampft, bis die Wägung eine konstante Verbindung von $(Ni, Co)_4As$ bezw. $(Ni, Co)_4As + Cu_6As$ ergiebt. Nach Verschlacken des Arsenkobalts in einer zweiten Operation, bis an der Oberfläche des Königs lichtgrüne Schüppchen von basischem Nickelarseniat die beginnende Verschlackung von Nickel anzeigen, wägt man Viertelarsennickel (bezw. $Ni_4As + Cu_6As$) und findet das Kobalt aus der Differenz. Nach Zusatz der sechs- bis achtfachen Menge Gold wird auch das Nickel und sämmtliches Arsen in einer dritten Operation beseitigt, wobei ein Kupfer-Goldkönig resultirt. Bei Gegenwart einer grösseren Menge Kupfer (nickelhaltiges Kupfer, Kupferstein, Neusilber etc.) scheidet man dieses vorher auf nassem Wege, am besten elektrolytisch, ab.

2. Nasse Proben. a. Es sind verschiedene volumetrische Proben angegeben, welche zwar nicht einfach sind, aber befriedigende Resultate liefern. Nach Künzel bestimmt man Kupfer und Nickel durch Titration mittels Schwefelnatriums (vrgl. die Kupferprobe von Pelouze). Nach dem Lösen des Probirgutes in Königswasser wird die Kieselsäure durch Eindampfen und das Eisen durch Fällen mit Bariumcarbonat beseitigt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, und in der heissen Lösung zunächst Kupfer und dann das Nickel titrirt. Bei letzterem deutet die Violettfärbung von Nitroprussidnatrium durch einen Tropfen der Lösung das Reaktionsende an. Wenn Kobalt zugegen ist, wird dieses mitgefällt und es ist eine zweite Bestimmung eines der beiden Metalle erforderlich, um das andere aus der Differenz zu finden. Eine Probe, welche dies gestattet, ist die volumetrische Bestimmung von Nickel und Kobalt nach Donath. Man theilt die Lösung beider Metalle in zwei gleiche Theile, in deren einem man, durch Versetzen mit Kalilauge und festem Jod, Kobaltoxyd, im anderen, durch Kalilauge und Brom, Nickel- und Kobaltoxyd fällt. Diese Oxyde entwickeln mit Salzsäure Chlor: $R_2O_3 + 6HCl = 2RCl_2 + 3H_2O + Cl_2$, welches man in Jodkaliumlauge leitet und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

b. Die Elektrolytische Bestimmung des Nickels ist unter den gewichtsanalytischen Bestimmungen die beliebteste. In Nickel-Kupferlegierungen lässt sich das Kupfer sehr einfach nach Lukow aus salpetersaurer Lösung (vrgl. Kupferproben) und darauf das Nickel (und Kobalt) elektrolytisch abscheiden, nachdem man die Lösung mit schwefelsaurem Ammon und überschüssigem Ammoniak (Fresenius und Bergmann) oder mit pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniumsesquicarbonat (nach der Methode des Verfassers: Ztschr. f. analyt. Chemie. XXVIII. Heft V, 581—605) versetzt hat. Nach Classen unterwirft man die Lösung in Ammoniumoxalat der Elektrolyse, wobei vorher die Nitrate durch Salzsäure zerstört werden müssen.

Erze, Speisen etc. bedürfen einer Vorbereitung. Nach der Lösung in Königswasser und Schwefelsäure und dem Abdampfen zur Trockne werden sämmtliche Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fallen, abgeschieden, im Filtrate die Sulfide durch Abdampfen mit Salpetersäure zerstört und Eisen (Thonerde etc.) durch mehrfach wiederholte Behandlung mit Ammoniumsesquicarbonat oder Ammoniumacetat beseitigt. Aus dem Filtrat scheidet man durch eine der bekannten Methoden Nickel und Kobalt ab und bringt sie in die zur Elektrolyse ge-

eignete Lösung. Die Beendigung der Fällung erkennt man daran, dass beim Versetzen eines Tropfens des Elektrolyten mit Schwefelammonium oder Kaliumsulfocarbonat keine braune Färbung mehr eintritt. — Schwefel- und arsenfreie Erze wie die Magnesia-Nickeloxydulsilikate von Neu-Caledonien werden durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat im Platintiegel aufgeschlossen und dann behandelt wie oben angegeben.

Bezüglich verschiedener anderer Methoden und der Untersuchung von Handelsnickel muss auf die einschlägige Literatur verwiesen werden: Ztschr. f. analyt. Chem., Bd. **12**, 70; Bd. **17**, 53; Bd. **18**, 523.

Die Gewinnung des Nickels und Kobalts.

Allgemeines. Beide Metalle werden durch dieselben Processe und immer gemeinsam auf trockenem oder nassem, bezw. gemischtem Wege gewonnen; da aber das Kobalt selten in nennenswerther Menge vorkommt und als Metall eine ganz untergeordnete Rolle spielt, so soll seiner nur besondere Erwähnung gethan werden, wo es nöthig ist. Die Gewinnungsmethoden des Nickels haben mit denen des Kupfers, bezw. Eisens, viele Berührungspunkte. Nur oxydische Erze (die Garnierite) können direkt auf Metall verschmolzen werden; aus geschwefelten oder arsenhaltigen Erzen wird das Nickel zuerst in einem Stein oder einer Speise gesammelt, welche häufig als Nebenprodukt von der Kupfer- und Bleiarbeit auftreten. Diese werden auf trockenem Wege bis zur Gewinnung von Nickelraffinad weiter verarbeitet, oder das Nickel aus ihnen, wie auch aus oxydischen Erzen, auf nassem Wege extrahirt. In Wirklichkeit liegt mehr eine Kombination des nassen und trockenen Weges vor, da die nickelhaltigen Produkte aus den Laugen nur sehr umständlich auf letzterem zu Metall reducirt werden können.

Gewinnung des Nickels auf trockenem Wege.

Lange Zeit ist die Gewinnung des Nickels nur aus Arsen- und Antimonerzen erfolgt; seit einem Menschenalter dienen dazu auch geschwefelte (die Magnetkiese) und seit noch kürzerer Zeit werden auch oxydische Erze (die Garnierite) dazu herangezogen.

Die Gewinnung von kohlenstoffhaltigem Rohnickel aus reinen oxydischen Erzen ist verhältnissmässig einfach und wird so wie beim Eisen in Hochöfen vorgenommen; zur Verarbeitung von geschwefelten und arsenikalischen Erzen dagegen dienen Schacht- und Flammöfen.

Das Nickel hat zum Schwefel zwar eine geringere Verwandtschaft wie Kupfer, jedoch eine grössere wie Eisen, — während die Verwandtschaft zum Sauerstoff die umgekehrte ist — es sammelt sich demgemäss, so lange Schwefel zur Genüge vorhanden ist, mit dem Kupfer im Stein an, aus dem es nach wiederholten Röst- und Schmelzoperationen ähnlich dem Kupfer als Rohnickel gewonnen wird. Da Nickel- und Kobaltsulfuret in der Hitze nicht so beständig gegen Kohlenstoff und Wasserstoff ist, wie Schwefeleisen und Halbschwefelkupfer, so sind sie etwas mehr zur Verschlackung geneigt; besonders das Kobalt. Beim Schmelzen von oxydirten Nickel- und Kobaltverbindungen mit Eisenkies und saurer Silikatschlacke geht das Nickel ziemlich vollständig in den Stein (auch aus dem Silikat), das Kobalt nur zum Theil und aus Kobaltsilikat gar nicht.

Die geschwefelten Nickelerze müssen vor dem Rohschmelzen abgeröstet werden, um einen Theil der Eisensulfurete zu beseitigen. Die arsenikalischen Erze werden geröstet oder ungeröstet auf Speise verschmolzen und in dieser ebenfalls das Nickel durch Röst- und Schmelzprocesse koncentrirt.

Das Nickel, welches sich in kleinen Mengen in Kupfer-, Silber-, Blei- und anderen Erzen findet, sammelt sich beim Verhütten auf jene Metalle im Stein gelegentlich auch in einer Speise, und bei der weiteren Verarbeitung in Neben- und Zwischenprodukten an (vrgl. die Gewinnung der betr. Metalle), und wird aus denselben in gleicher Weise gewonnen, wie aus ursprünglichen Nickelerzen.

I. Nickelgewinnung durch Verschmelzen der Erze auf Stein. Berzelius machte 1838 zuerst auf den Nickelgehalt des Magnetkieses von Klefva in Schweden aufmerksam; später wurde das Metall noch an vielen Orten dieses und anderer Länder in Pyriten und Magnetkiesen entdeckt und ausgebeutet. Diese Erze stellen das einzige geschwefelte Rohmaterial dar, welches direkt auf Nickel verschmolzen wird. Sie enthalten bis 5 Proc. Nickel und wenig Kobalt; stets kommen Kupfersulfurete mit ihnen vor, oft auch Arsenerze und Zinkblende.

Nach einigen Versuchen (Ann. d. Chemie Bd. **53**, 242; B. H. Z. **1856**, 56), erkannte man, dass bei der Verhüttung dieser Erze der Schwefel so lange beim Nickel bleiben müsse, bis die Unreinigkeiten verschlackt seien: der Nickelstein ist demnach gerade so zu behandeln, wie der Kupferstein, nur noch mit mehr Vorsicht beim Abrösten, weil die Verwandtschaft des Nickels zum Schwefel und Sauerstoff zwischen der des Kupfers und Eisens liegt, also Nickel leichter mit dem Eisen verschlackt werden kann.

1. Rösten der Erze. Meist werden die Erze in Haufen abgeröstet, was 1 bis 3 Monate dauert, selten in Stadeln oder Kilns (vrgl. Seite 269 u. 271). Wenn die Operation nicht sorgfältig geleitet wird, erhält nur ein Theil die richtige Gare; das Erz an der Aussenfläche des Haufens bleibt mehr oder weniger roh und im Innern bilden sich am Boden grosse Klumpen von zusammengesinterten Schwefelmetallen, welche oft mit Dynamit gesprengt werden müssen. Ein zweckmässiges Verfahren ist das in Canada angewandte, zwei Rösthaufen nebeneinander anzulegen, so dass ein Gang zwischen ihnen frei bleibt. Wenn dann beide zur Hälfte ausgebrannt und ihre Seiten bereits abgekühlt sind, wird etwas Röstholz auf dieselben gelegt und ein neuer Haufen in dem Zwischengange aufgestürzt, der beim Abbrennen die noch halbrohen Erze der Böschungen fertig röstet. Auf diese Weise wird der Röstplatz besser ausgenützt und an Arbeit bei den weiteren Feuern, denen unvollständig abgeröstetes Erz übergeben werden muss, gespart. Der fertige Erzrost enthält wie beim Kupfer (vrgl. Seite 268) in der Hauptsache Sulfurete, Sulfate und Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer etc.

2. Rohstein-Schmelzen. Das Schmelzen des Rohsteins geschieht nach Schweder allgemein in niedrigen Schachtöfen (Suluöfen). Zu Ringeriges in Schweden (B. H. Z. **1878**, 377 ff. und **1879**, 77 ff.) dient dazu ein Tiegelofen (2 m hoch, 1 m weit, 1 m tief) mit offener

Brust, dessen Tiegel 0,25 m vorspringt. Derselbe hat je eine Form in der Rückenwand und den beiden Seitenwänden. Die Beschickung besteht aus 50 Gew.-Th. gut gerösteten und 50 Th. schlecht gerösteten Erzes mit einem Zuschlag von 25 Th. Rohschlacke und 21 Th. Koks. Durch die stark basische Schlacke wird der untere Theil des Ofens rasch ausgefressen; überdies ist die Reduktion von Eisen so bedeutend, dass er nach höchstens 3 Wochen niedergeblasen werden muss. Der Stein ist ein blasiges ziemlich nickelarmes Produkt, während die Sauen reich an Nickel fallen. Beide haben folgende Zusammensetzung:

	Rohstein			Sau	
S . . .	26,5	28,30	27,50	S	10,34
Fe . . .	59,62	55,30	54,50	Ni	18,11
Ni . . .	5,7	6,01	10,85	Cu	2,76
Cu . . .	3,65	3,80	7,99	Fe	68,85
Rückstand	3,88	5,92	—	–	—
	99,35	99,33	100,84		100,06

Die Schlacke ist nickelarm und enthält im Durchschnitt nur 0,1 Proc. — Zu Sågmyra in Schweden setzte man mit einem Raschetteofen täglich 10 bis 12 ts Erz durch und erhielt einen Stein mit 2 bis 4 Proc. Nickel und ebensoviel Kupfer.

Bemerkenswerth sind die Verschiedenheiten der Resultate, welche in Dillenburg (B. H. Z. **1866**, 234), mit einem als Spurofen zugestellten Schachtofen von 0,45 qm Querschnitt und 1,5 m Höhe erzielt wurden. Die Beschickung bestand aus nickelarmem, pulverförmigem Röstgut, welches zu mässigen Klumpen angebatzt war. Der Stein fiel weit nickelreicher, er war zäh, und bestand nach einer Analyse von Fresenius aus:

S . . .	21,15
Fe . . .	15,58
Cu . . .	34,49
Ni . . .	28,68.

Die Schlacken aber fielen nickelreich und enthielten 4 Proc. davon, welches meist mechanisch als Stein beigemengt ist. Die Hauptursache dieser günstigeren Resultate ist in dem geringeren Ofenquerschnitt zu suchen. Es findet ein rascheres Niedergehen der Gichten statt, so dass die Beschickung nur kurze Zeit in der Reduktionszone verweilt und weniger Gelegenheit zur Eisenreduktion gegeben ist. Ausserdem wird die Sauenbildung im Ofen beschränkt, weil der Stein sofort aus demselben abfliesst, bevor bei seiner Abkühlung das in ihm gelöste Eisen sich im Ofeninneren ausscheidet. Die sauenartigen Ausscheidungen enthielten nach Schnabel nur 4,85 Proc. Nickel und 1,4 Proc. Kupfer.

In Canada (Ontario) (B. H. Z. **1891**, 150, 151; **1892**, 138; **1894**, 93) kann man die Erze, welche nickelhaltigen Magnetkies mit Kupferkies führen, durch Gattirung selbstgehend machen. Die Erze enthalten im Durchschnitt 2,65 Proc. Nickel. Zum Niederschmelzen dient ein mit stählernem Wassermantel versehener Herreshof-Ofen (Fig. 66 u. 67) von rechteckiger Gestalt (3′ × 6′), mit abgerundeten Ecken. Auf den Langseiten liegen je 5 zweiundeinhalbzöllige Düsen *a*, und eine liegt in der Hinterwand der Abstichöffnung gegenüber. Von den Düsen bis

zur Gicht hat der Ofen 6 Fuss Höhe. Der Wasserraum *b* ist nur 2 Zoll breit. Stein und Schlacke fliessen sofort nach ihrer Bildung durch den Abstich *c*, ein wenige Zoll langes, wassergekühltes Rohr, in ein kreisrundes Gefäss *d*, welches einen Wassermantel hat und auf starken Rädern ruhend vor die Ofenbrust geschoben wird. Durch diese Vorrichtung ist der Bildung von Sauen im Herde vorgebeugt. Schlacke und Stein trennen sich in dem geräumigen Kasten vollständig und die erstere fliesst beständig durch *e* ab in einer Höhe von etwa 10 Zoll über der Abstichöffnung des Ofens. Auf diese Weise wird der Wind vollständig vom Austritt aus dem Ofen abgehalten, selbst beim Abstechen des 21 Proc. Nickel und 17 Proc. Kupfer haltenden Steins aus dem Kasten, welches alle 10 bis 20 Minuten durch ein broncenes wassergekühltes Rohr *f* geschieht. Mit dieser vollkommenen Einrichtung setzt man bis zu 125 ts in 24 Stunden durch bei einem Aufwand von 1 Th. Koks auf 6 bis 8 Th. Erz. Der Stein wird zerschlagen, im Bessemerofen koncentrirt (vgl. Seite 239) und weiter verarbeitet; einen Theil verkauft man, in alte Oelfässer verpackt, an englische und deutsche Werke; bedeutende Quantitäten werden auch in den Vereinigten Staaten nach einem geheimgehaltenen Verfahren auf Nickeloxyd verarbeitet, welches sich zur Herstellung von Nickelstahl besser eignet als metallisches Nickel.

Fig. 66 u. 67. Herreshof-Ofen mit Wassermantel zum Rohsteinschmelzen.

Die Verhüttungskosten zu **Sudbury** stellen sich für die Tonne Erz auf 6,40 bis 7,20 Mark, wovon 3,92 Mark auf Brennmaterial,

1,80 Mark auf Löhne und der Rest auf Unterhaltung, Amortisation u. s. w. entfällt.

3. Rösten des Rohsteins. Manche Werke pochen den Rohstein und rösten ihn in Flammöfen; zumeist wird er in faustgrosse Stücke gebrochen und in Haufen oder Stadeln abgeröstet, wobei er gewöhnlich drei Feuer bekommt. Hierbei ist noch ausgeprägter, wie bei der Erzröstung, ein eigenthümlicher Vorgang zu beobachten, nämlich dass sich Schwefelnickel (NiS) und Halbschwefelkupfer (Cu_2S) — wahrscheinlich durch Saigerung — stark nach der Mitte des Haufens koncentriren.

4a. Koncentrationssteinschmelzen. Während auf einigen canadischen Werken der Rohstein in einer Operation durch Bessemern (ohne vorhergehende Röstung) koncentrirt wird, verschmilzt man auf deutschen und skandinavischen Hüttenwerken den gerösteten Rohstein meist in Schachtöfen, auf englischen vorwiegend in Flammöfen.

Wo die Röstung des gepochten Rohsteins in Flammöfen vorgenommen wird, bindet man das pulverförmige Röstgut mit gelöschtem Kalk zu Batzen ein. Allgemein werden kalk- und kieselsäurehaltige Zuschläge gegeben, um mit dem Eisenoxydul eine leichtschmelzige Schlacke zu bilden.

Zu Ringeriges beispielsweise besteht die Beschickung aus 100 Gew. Th. Röstgut, 25 Th. Schlacke, 6 bis 7 Th. Sand, 5 Th. Kalkstein und 20 bis 22 Th. Koks. Es fällt ein verhältnissmässig armer Koncentrationsstein mit 12 bis 15 Proc. Nickel, welcher auf einem kleinen Garherde verblasen wird. Die Bildung von Sauen und deren Nickelgehalt ist auch bei diesem Koncentrationsschmelzen aus den angeführten Gründen sehr bedeutend; die Schlacke dagegen ist nickelarm. Wenn die Abröstung sehr weit getrieben wird wie in Klefva, so erhält man Koncentrationssteine von 50 bis 58 Proc. Nickel, aber auch die Schlacken fallen reich aus und müssen beim Rohschmelzen wieder zugeschlagen werden.

4b. Koncentration des Nickelsteins im Bessemer Konverter. Während Kupfernickelsteine mit überwiegendem Kupfergehalt nach dem Verfahren von Manhès im Bessemerofen in derselben Weise wie Kupfersteine verblasen werden sollen (D.R.P. Nr. 29006), bis das Metall nur noch Spuren von Eisen und Schwefel enthält (vgl. das Kupferfrischen in der Bessemerbirne), muss man sich bei ausschliesslichem oder stark vorwiegendem Nickelgehalt mit dem Verschlacken des Eisens und Erzielen eines Koncentrationssteines (NiS) mit etwa 0,5 Proc. Eisen begnügen. Nach der Verschlackung des Eisens oxydirt sich bei weiterem Blasen (in der zweiten Periode) das Nickel gleichzeitig mit dem Schwefel. Zudem beginnt es (wegen des hohen Schmelzpunktes des reinen Nickels) bald an Wärme zu fehlen, so dass das Bad rasch zum Erstarren kommt. — Wenn der Eisengehalt nicht über 36 Proc. beträgt, so kann die Verschlackung mit einer Operation in 1 Stunde 20 Min. zu Ende geführt werden; bei grösserem Eisengehalte muss man das Bad mindestens ein Mal abschlacken. Während der Verschlackung des Eisens wird der grösste Theil des Antimons sowie Arsens als Oxyde, und auch Silber, durch den Gebläsewind mit weggeführt. Das Endprodukt besteht im Allgemeinen aus 75 Proc. Nickel, 24 Proc. Schwefel und enthält ausser 0,5 Proc. Eisen noch 0,5 Proc. andere Verunreinigungen.

Mit Nickelsteinen scheint man kein reines Produkt wie mit Kupfersteinen erhalten zu können. Manhès hat in der That nur Stein aus neucaledonischem Erze auf hochprocentiges Nickelmetall verblasen. In Canada hört man am Ende der ersten oder am Anfang der zweiten Periode mit dem Verblasen der Nickel-Kupfersteine auf, da man ein sprödes, leicht pulverisirbares Sulfid und kein zähes Metall für die weitere Verarbeitung zu erhalten wünscht, welche im Wesentlichen ebenso verläuft, wie an anderen Orten.

Bessemerstein der Canadian Copper Co. hatte folgende Zusammensetzung:

Nickel und Kobalt	45,0 %	35,93 %
Kupfer	42,0 „	40,68 „
Eisen	3,5 „	1,09 „
Schwefel	—	19,71 „
Kieselsäure . . .	—	2,29 „

5. Verblasen des Koncentrationssteines. Dieses wird meist auf einem kleinen Garherde — von der Form des Kupfergarherdes — vorgenommen und hat durch Verschlackung des Eisens die Erzielung eines Garsteines (Verblasesteines) zum Zweck.

Der mit Holzkohle abgewärmte Herd wird mit Koks gefüllt und auf diesen, wenn er in voller Glut ist, der Koncentrationsstein in grossen Stücken aufgegeben, der beim Abschmelzen die Herdgrube füllt. Der Koks bleibt auf dem Steinbade, während der Wind, auf dessen Oberfläche geleitet, vorwiegend das Eisen oxydirt, welches mit dem Herdmaterial und der Koksasche eine Schlacke bildet. Durch Nachsetzen von Stein hält man den Herd gefüllt. Anfangs fliesst die Schlacke durch kleine Rinnen im Gestübbe ab; später, wenn schon viel Eisen verschlackt ist, wird zeitweise der Koks entfernt und die im Winde erstarrte Schlacke in Scheiben abgehoben. So fährt man fort, bis der Stein genügend gar ist, was der Schmelzer an der lichtgrauen Farbe des frischen Bruches einer Probe erkennt. Nach dem Erkalten wird der Kuchen aus dem Herde gehoben und von der Schlacke befreit.

Zu Ringeris werden in gleicher Weise auch die Sauen verblasen. Die Garsteine von beiden zeigen folgende Zusammensetzungen:

Cu	29,79	17,72	25,26	20,18
Ni	40,45	50,36	45,75	52,00
Fe	6,10	11,20	8,99	9,33
S	22,27	—	—	—

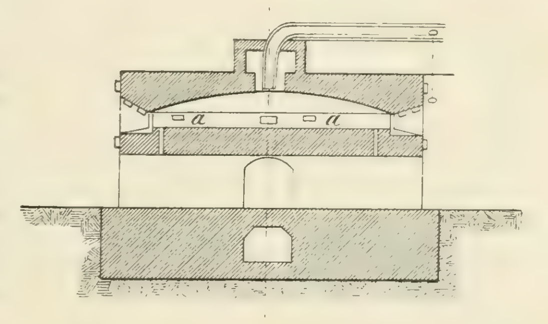
Die im Anfange des Verblasens fallenden Schlacken sind arm an Nickel und Kupfer und können abgesetzt werden; gegen Ende werden sie reich daran und dienen als Zuschläge. Auf anderen Hütten setzt man das Verblasen bis zur völligen Verschlackung des Eisens fort, was aber besser durch ein besonderes Raffinationsschmelzen erreicht wird.

6. Raffinations-Schmelzen des Garsteines. Der eisenhaltige Verblasestein wird mit Bariumsulfat und Kieselsäure (reinem Quarzsand) in bestimmten Verhältnissen im Flammofen zusammengeschmolzen, wobei alles Eisen bis auf Spuren verschlackt wird. Der chemische Vorgang ist dabei folgender:

$$3\,BaSO_4 + 4\,SiO_2 + FeS = 3\,BaSiO_3 + FeSiO_3 + 4\,SO_2$$
$$BaSO_4 + 2\,SiO_2 + Fe = BaSiO_3 + FeSiO_3 + SO_2.$$

Durch die Kieselsäure wird Schwefelsäure in der Hitze frei gemacht, welche in wirkenden Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt. Auch Gyps, Glaubersalz etc. sowie Schwefelsäure, Salpeter leisten dasselbe. Zuerst wird alles metallische Eisen oxydirt, dann metallisches Nickel, welches sich aber zunächst mit Schwefeleisen umsetzt ($NiO + FeS = NiS + FeO$), danach erst NiS und Cu_2S. Letzteres kann sich aber wieder zu Kupfer reduciren ($2\,CuO + Cu_2S = Cu_4 + SO_2$). Man hat es also in der Hand durch einen auf Berechnung gestützten Vorversuch die Zuschlagmenge so zu bestimmen, dass eine meist genügende Reinigung des Steins auf 0,3 bis 0,4 Eisen erreicht wird, wobei sich noch nicht viel Nickel verschlackt. Eine weitergehende Reinigung erfordert rasch wachsende Zuschlagmengen (B.H.Z. **1879**, 37, 64, 79 ff.)

Der Stein muss als feines Pulver mit den oxydischen Zuschlägen wohl vermischt werden. Man bringt die Beschickung vermittelst eines Aufgabetrichters in den hellglühenden Flammofen, breitet sie auf der Sohle aus und leitet das Feuer zunächst so, dass die stark schäumende Masse nicht zu hoch steigt. Später steigert man die Hitze, bis die Gasentwicklung ganz aufgehört hat. Dann wird der grösste Theil der Schlacke ausgezogen und der Stein mit der übrigen in den Vorherd abgestochen, wo er erkaltet.



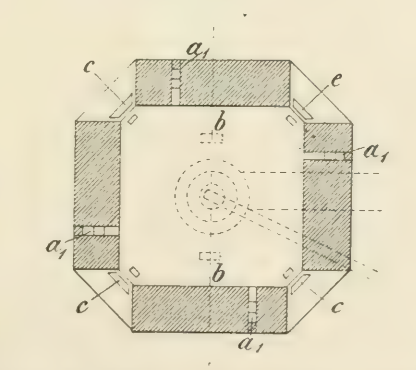


Fig. 68 u. 69. Röstofen mit Gasfeuerung von Flechner.

Die Verarbeitung des Steins auf nassem Wege wird weiterhin behandelt; soll sie auf trockenem Wege geschehen, so muss der Stein zuerst todt geröstet werden.

7. Rösten des Raffinationssteines auf Nickeloxydul. Der von den Schlacken befreite Raffinationsstein wird durch Steinbrecher grob und durch Walze oder Kollergang fein zerkleinert und auf ein Sieb von 16 Maschen auf den Längencentimeter gebracht. Den Siebdurchfall bringt man in einen Röstofen, der unter Braunrothglut abgekühlt ist, da Schwefelnickel (NiS) sehr leicht schmilzt. Unter fortwährendem Krählen wird die Hitze so weit gesteigert, dass das Röstgut von selbst ins Glühen kommt. Dann wird das Feuer wieder gedämpft, denn der Schwefel entwickelt Wärme genug, um den Process im Gange zu halten.

Es sind Röstöfen verschiedener Konstruktion für diesen Zweck

benutzt worden, allein bei einer Röstung, die in ihrer Art so subtil ist, wie die chlorirende Röstung von Kupfererzen (vrgl. diese), muss ein mit Gas geheizter Ofen wegen der leichten Regulirbarkeit der Hitze alle anderen übertreffen. Ein solcher, vielfach — zum Theil in Modifikationen — zur Verwendung gelangter (Fig. 68 u. 69), ist von Flechner angegeben worden. Das Eigenthümliche dieses Ofens ist das Eintreten von Gas und Pressluft durch koncentrische Röhren im Scheitel des Gewölbes, von wo die Flamme sich über den Herd verbreitet, um durch die horizontalen Zuglöcher a und die vertikalen Züge a_1 in die Anschlüsse des Essenkanals zu gelangen. Das Chargiren erfolgt durch Oeffnungen im Gewölbe und das Ausziehen des Röstguts durch Fülllöcher b in untergefahrene Gefässe. Der Herd hat eine achteckige Form, indem vier Arbeitsthüren c die Ecken bilden, welche es ermöglichen, das Röstgut ausgiebig durchzukrählen.

Sobald nach einigen Stunden das Glühen schwächer wird, heizt man unter beständigem Krählen den Ofen bis zur hellen Rothglut, dann und wann die Charge mit der Röstschaufel wendend. Sinterknoten werden sofort zerklopft. Wenn eine grössere Probe nicht mehr oder nur noch ganz schwach nach schwefliger Säure riecht, sind immer noch 2—4 Proc. Schwefel grösstenteils als Sulfat vorhanden. Diese müssen entfernt werden, da ein Schwefelgehalt die Legirung unbrauchbar machen würde.

Die Charge wird ausgezogen, das Siebgrobe nach dem Erkalten wieder fein gepulvert, alles mit 10 Proc. kalcinirter Soda und 5 Proc. Chilisalpeter in der Mischtrommel gemischt, und darauf die Mischung in einem ebensolchen Ofen wie vorher bei heller Rothglut gekrählt und gewendet, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Das entstandene Glaubersalz wird mit heissem Wasser ausgewaschen und auf Herden getrocknet, um später reducirt zu werden. Die Oxyde enthalten im Durchschnitt noch 0,05 Proc. Schwefel.

II. Nickelgewinnung durch Verschmelzen der Erze auf Speise. Die Gewinnung und Behandlung der Speisen bietet sehr viel Analogien mit den gleichen Vorgängen beim Stein. Zu Schladming in Steiermark, zu Dobschau und an manchen anderen Orten in Ungarn werden arsen- und antimonhaltige Erze geröstet und im Schachtofen reducirend auf Speise verschmolzen. Diese Speise wird dann durch wiederholtes Rösten und verschlackendes Schmelzen in Schacht- oder Flammöfen koncentrirt. Die Nickelerzeugung auf diesem Wege ist gegenwärtig nur noch gering.

Die Röstung der Erze geschieht gelegentlich in Flammöfen meist in Haufen oder böhmischen Röststadeln. Arsen (Antimon) sublimirt als arsenige Säure und als Arsentrisulfid, von denen ein Theil an der Oberfläche der Haufen gewonnen wird. Im Röstgut bilden sich Arseniate und Arsenickel (Ni_4As) koncentrirt sich in den Erzstücken in ähnlicher Weise wie Halbschwefelkupfer.

Bei dem reducirenden Schmelzen im Schachtofen bindet sich zunächst Nickel an das vorhandene Arsen, dann folgen Kobalt, Eisen, Kupfer etc. Nach Badoureau (B. H. Z. 1878, 205) geht beim reducirenden Schmelzen von Nickel- und Kobaltarsenür mit 30 Proc. Eisenoxydul haltender Schlacke kein Nickel und Kobalt in dieselbe; beim Schmelzen

der Silikate von Nickel und Kobalt mit Arsenkies dagegen verschlackt sich Nickel zum Theil und Kobalt in noch höherem Masse, während bei gleicher Behandlung der Oxydule Nickel kaum (Kobalt etwas mehr) in die Schlacke geht. Es ist demnach bei der Röstung darauf zu achten, dass keine Sinterungen entstehen.

Die weitere Röstung und das Koncentrationsschmelzen der Speise arbeitet auf die Entfernung des überschüssigen Arsens und auf Verschlackung des Eisens etc. hin. Es muss immer genügend Arsen zurückbleiben, um Ni_4As (Co_4As) zu bilden. Die Röstung der Speise wird ebenfalls in Stadeln vorgenommen, wobei eine ganze Reihe von Feuern gegeben werden muss; besser geeignet dazu ist der Flechner'sche Gas-Flammenröstofen Fig. 68 u. 69. Das Arsen der Speise ist weit schwerer zu beseitigen wie der Schwefel des Steins. Um eine Speise von der Zusammensetzung R_4As zu bekommen (entsprechend einem Stein Cu_2S), wird die letzte Operation, das Raffiniren der Speise in Flammöfen, vorgenommen, von denen ein mit Gas geheizter, ebenfalls von Flechner (B. H. Z. **1879**, 211) herrührend, in den Figuren

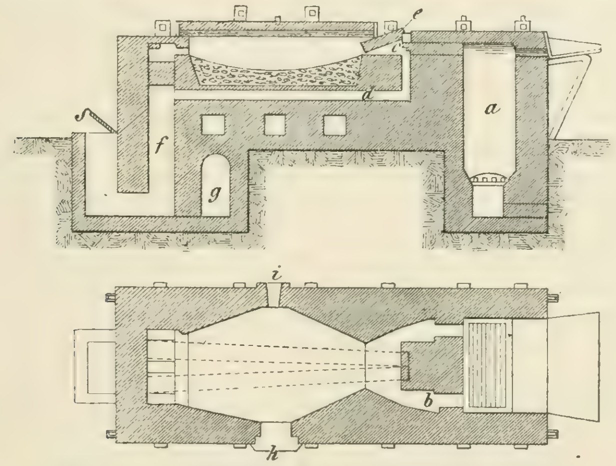


Fig. 70 u. 71. Raffinirofen für Nickelspeise von Flechner.

70 u. 71 abgebildet ist. Aus dem Generator *a* tritt das Gas durch die Kanäle *b* in den Ofen und mischt sich auf diesem Wege bei *c* mit der durch den Kanal *d* zuströmenden vorgewärmten Luft. Eine Klappe *e* regulirt den Luftzug. Nach der Verbrennung im Herd fallen die Feuergase in vertikale Feuerzüge und gehen durch den Essenkanal *g* ab. *h* ist die Arbeitsthür, *i* die Abstichöffnung für die raffinirte Nickelspeise. — Zu Maudling in Ungarn nahm man die Raffination in Graphittiegeln vor, welche mit 100 Th. Speiserost, 30 Th. Pottasche, 12 Th. arseniger Säure und 12 Th. Quarz beschickt in einen Windofen eingesetzt wurden. Die gewonnene Speise enthielt 67 Proc. Nickel, Kobalt und Kupfer, 2 Proc. Eisen und 31 Proc. Arsen.

Auf der Georgshütte bei Dobschau verarbeitet man Erze mit ungefähr 4 Proc. Nickel und 2 Proc. Kobalt und bewirkt die Röstung derselben, wie auch der ersten und zweiten Speise in Stadeln. Das Schmelzen des Erzrostes und der Rohspeise geschieht in einem

zweiformigen Schachtofen von 5 m Höhe unter Zuschlag von Quarz, Kalkstein und reichen Schlacken. Zum Raffiniren dient der mit Holz geheizte ungarische Ofen (B. H. Z. **1878**, 206). Nachdem die Charge von 1800—2000 kg Speiserost in 10 Stunden eingeschmolzen ist, giebt man Wind und setzt von Zeit zu Zeit Glas, Quarz und Soda hinzu. Die stetig fliessende Schlacke enthält 1—2 Proc. Nickel und Kobalt in eingeschlossenen Speisetheilchen. Nach 12—14 Stunden, wenn die Speise noch 8—10 Proc. Eisen enthält, bricht man die Arbeit ab, um das Kobalt nicht zu verschlacken. Die erste, zweite, und die Raffinirspeise zeigen folgende Zusammensetzung:

	Rohspeise	Koncentrationsspeise	Raffinirspeise
Nickel und Kobalt	20,7 %	31,9 %	50—52 %
Kupfer	1,6 „	1,9 „	1—2 „
Eisen	44,3 „	26,4 „	8—10 „
Arsen	21,3 „	36,3 „	38—40 „
Schwefel . . .	10,2 „	3,1 „	1—2 „

Todtrösten der Raffinirspeise. Da Arsen bei der Oxydation sehr schwer zu entfernen ist, so muss durch wiederholten Zusatz von Kohle die gebildete Arsensäure reducirt werden. Arsen und arsenige Säure sublimiren und schlagen sich in den Flugstaubkammern nieder. Die letzten Spuren des Arsens können nur durch ein oxydirend solvirendes Schmelzen unter Zusatz von kräftigen Oxydationsmitteln beseitigt werden. Am geeignetsten für diese Operation, bei der alle reducirenden Gase abgehalten werden müssen, ist der achteckige Gas-Flammofen von Flechner, Fig. 68 u. 69. Zu Dobschau röstet man 200 kg gepochte Raffinirspeise 20 Stunden lang; dann werden 10 Proc. kohlensaures Natron und Salpeter (zu gleichen Theilen) zugesetzt, welche die Oxydation des Arsens vollenden und arsensaures Alkali bilden. Dieses wird von den Oxyden des Nickels, Kobalts etc. durch Auslaugen getrennt. Das durch Abdampfen der ersten Laugen gewonnene Natriumarseniat dient als Zuschlag bei der Speiseschmelzung. Die Oxyde werden zu Metall reducirt (vgl. S. 249).

Aus der Raffinirspeise kann Kobalt als Silikat ausgezogen werden. Man giebt Sand und Kohlen auf das Bad, bläst mit kaltem Winde und fügt zuletzt etwas Schwefel zu, um die Schmelze flüssiger zu machen. Die Verschlackung findet in der Reihenfolge: Eisen, Kobalt, Nickel statt. Die ersten Schlacken (grünlichblau) enthalten überwiegend Eisen, eine zweite Partie (reinblau) nur Kobalt, die letzten (rötlichblau) auch Nickel. Die Kobaltschlacke wird auf Smalte (vrgl. S. 254) verarbeitet; die erste und dritte Schlacke mit Arsenkies auf Speise verschmolzen.

III. Nickelgewinnung durch Verschmelzen der Erze auf Metall. Die Entdeckung der oxydischen Nickelerze (Nickelsilikate) in Neu-Caledonien hat eine Unzahl von trockenen, nassen und gemischten Processen ins Leben gerufen, welche zum Theil nur sehr oberflächlich bekannt geworden sind. Die ärmeren Garnierite verschmilzt Garnier und Christofle (B. H. Z. **1878**, 246) mit Gyps, Schwerspath, Kupferkies, Sodarückständen und anderen geeigneten schwefelhaltigen Zuschlägen, um das Nickel in einem Stein anzusammeln, der nach den sonst üblichen trockenen und nassen Pro-

cessen verarbeitet wird. Auch die Ansammlung in einer Speise ist vorgeschlagen worden. Zur Gewinnung von Legirungen schmilzt Garnier, Mason, Parker u. a. (B. H. Z. **1877**, 259) oxydische Nickelerze mit oxydischen Kupfererzen und geeigneten Zuschlägen im Flammofen.

Die reicheren Garnierite mit durchschnittlich 8 Proc. Nickel verhüttet Garnier zu Numea (der Hauptstadt von Neu-Caledonien) in einem 8 m hohen Hochofen mit Koks. Das pulverisirte Erz wird mit Kohlenpulver und den Zuschlägen (Flussspath, Soda, Manganerz etc.), sowie Theer zum Binden, innig gemengt, zu Ziegeln gepresst und gebrannt. Die Schlacke enthält noch Nickelkörner, welche nach dem Zerkleinern mit dem Magnet ausgezogen und in Tiegeln umgeschmolzen werden. — Thompson hat sogar ein Patent darauf genommen, das Nickel in den Erzen zu reduciren und mit dem Magnet auszuziehen.

Das gewonnene Rohnickel (Gussnickel, Ferronickel, fonte de nickel) zeigt z. B. folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff . .	1,70%	3,40%
Silicium . . .	2,40 „	0,85 „
Schwefel . . .	0,55 „	1,50 „
Eisen	23,30 „	32,35 „
Nickel	75,50 „	60,90 „

und enthält ausserdem noch Spuren von Kupfer, Kobalt, Chrom, Mangan, Kalk und Magnesia. 1000 kg Erz erfordern 400 kg Koks und liefern 112 kg Rohnickel. Wenn die Brennstoffe schwefelhaltig sind, so werden starke Kalkzuschläge (500 kg auf die Tonne Erz) gegeben, um den Schwefel zu binden. Die Verwandtschaft des Nickels mit dem Eisen tritt bei diesem Processe deutlich zu Tage. Im Anfange wurde es auch wie Eisen gepuddelt, um Nickelluppen zu gewinnen, oder mit Eisenoxyd in kleinen Stücken in feuerfesten Kasten zur Entkohlung getempert. Seit Jahren schon wird es in Flammöfen raffinirt (vrgl. Raffination).

Man sucht den Schmelzprocess im Hochofen so zu leiten, dass möglichst viel Eisen verschlackt wird. Nach Badoureau soll es bei eisenarmem Nickelerze (6 Nickel auf 1 Eisen) sogar gelingen, in 4 m hohen Schachtöfen mit kaltem wenig gepressten Winde ein eisenfreies Rohnickel zu erzielen. Um nickelhaltiges Roheisen (eine Eisennickellegirung) zu gewinnen, können Nickelerze einfach im Eisenhochofen zugesetzt werden.

Nickelgewinnung auf nassem Wege.

Der nasse Weg wird in manchen Fällen für die angereicherten Hüttenprodukte: Steine und Speisen, häufiger für die oxydischen Erze (die Garnierite) angewandt.

Die Verarbeitung auf nassem Wege besteht in einer Lösung des gerösteten oder ungerösteten Gutes und einer Trennung des Nickels von den fremden Metallen mittelst Fällung derselben durch Reagentien; in einzelnen Fällen geht Verflüchtigung und Unlöslichmachen eines Theiles derselben durch Kalcination nebenher. Zum Schlusse wird auch das Nickel als Hydroxydul oder in Form eines Salzes aus der Lösung gefällt, welche dann wie die auf trockenem Wege gewonnenen Oxydule zu Nickel reducirt werden (vergl. Seite 249).

Die verschiedenen Methoden entlehnen ihre Reaktionen der analytischen Chemie und kombiniren dieselben je nach dem vorliegenden Material auf die mannigfachste Art. Theilweise greifen sie weit auf das Gebiet der chemischen

Technologie über. Es sollen deshalb weniger die einzelnen Verfahren, welche von Badoureau (B. H. Z. 1878, 228 ff. und 259 ff.) übersichtlich zusammengestellt sind, als das Generelle derselben angedeutet werden.

1. **Direkte Verarbeitung von Steinen.** In seltneren Fällen wird der Stein unmittelbar mit Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure, behandelt, wobei unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung alles Eisen und das meiste Nickel und Kobalt in Lösung geht; Halbschwefelkupfer dagegen mit etwas Nickel und Kobalt zurückbleibt. Auf der Skopellohütte beispielsweise füllt man den pulverisirten Stein — 24 Proc. Nickel, 6 Proc. Kobalt, 12 Proc. Kupfer, 23 Proc. Eisen und 35 Proc. Schwefel — in Steingutgefässe und lässt 33proc. Salzsäure darauf einwirken. Dieselben sind mit Holzdeckeln geschlossen, in welche eiserne Röhren zum Ableiten des Schwefelwasserstoffs einmünden. Wenn dessen Entwicklung aufgehört hat, dekantirt man die Lauge und kalcinirt sie nach dem Eindampfen 3 bis 4 Stunden in einem Flammofen, wobei das Eisen theils als Chlorid entweicht, theils in unlösliches Oxyd übergeht. Auch Zinkchlorid sowie Arsen- und Antimontrichlorid sublimiren. Nach dem Ausziehen mit Wasser enthält die Lösung noch Eisen-, Kobalt- und Nickelchlorür, welche in der unten angegebenen Weise getrennt werden. Die Lösung wird befördert durch Einleiten von Dampf in das die Gefässe umgebende Wasser.

Die Steine werden meist, die Speisen aber ausnahmslos vorher todt geröstet und die Oxyde mit Lösungsmitteln behandelt, gerade so wie die oxydischen Erze. Der Hauptunterschied in der Behandlung der Laugen wird bedingt durch die verschiedene Zusammensetzung des Lauggutes. Die Garnierite bestehen aus kieselsauren Verbindungen des Nickels und der Magnesia und ausserdem noch aus Kalk, Thonerde, Mangan- und Eisenoxyden, sind aber frei von Arsen, Antimon, Kupfer, Zink, Wismuth; die gerösteten Hüttenprodukte dagegen setzen sich überwiegend aus Oxyden von Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen zusammen und führen in grösseren oder geringeren Mengen: Arsen, Antimon, Schwefel, Zink, Wismuth, Manganoxydul, Kohle, Kieselsäure.

2. **Die Verarbeitung der oxydischen Hüttenprodukte auf nassem Wege.** Das Röstgut wird mit Salz- oder Schwefelsäure behandelt, wobei der grösseste Theil des Eisenoxydes und ausserdem Arsen- und Antimonsäure an Eisen und andere Metalloxyde gebunden ungelöst zurückbleibt. Kupferoxyd löst sich leicht, etwas schwerer Nickel- und Kobaltoxydul. Auch die anderen verunreinigenden Metalle gehen zumeist in Lösung. Die leichte Löslichkeit des Kupferoxydes gibt ein Mittel an die Hand, einen grossen Theil davon vorweg aus dem Langgute auszuziehen.

a. Reinigen der Laugen. Sämmtliche Metalle, welche als Sulfide aus saurer Lösung fallen: Kupfer, Arsen, Antimon, Blei, Wismuth werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch Eintragen von Sodarückständen in die Lauge mit einem Schlage beseitigt. Zum Trennen des Nickels und Kobalts von Kupfer ist auch die Behandlung der Lauge mit Nickelrohstein vorgeschlagen worden; das Kupfer wird dabei im Austausch gegen Nickel gefällt (D.R.P. Nr. 62856. 26. 8. 91; 64916. 5. 4. 92). Aus der Lösung, welche jetzt noch Eisen (Mangan, Zink), Nickel und Kobalt enthält, können die Metalle einzeln nacheinander ausgeschieden werden. Diese Operationen sind aber subtil, da es sich theilweise um partielle Fällungen handelt.

Die Gewinnung des Nickels ist auch auf elektrolytischem Wege versucht worden, doch, soweit bekannt, bisher ohne praktischen Erfolg (vgl. in der Einleitung: Metallgewinnung durch Elektrolyse).

b. Abscheiden des Eisens. Das Eisenoxydul wird in saurer Lösung durch Zusatz von Chlorkalk (Einleiten von Chlorgas) oxydirt und darauf sämmtliches Eisenoxyd durch kohlensauren Kalk (Marmor, Kreide, Bariumcarbonat) gefällt. Bei der Oxydation ist Vorsicht anzuwenden, da nach dem Eisen durch überschüssigen Chlorkalk Kobalt als Sesquioxyd niedergeschlagen wird. Die Fällung ist bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen, da in der Wärme (40° C.) auch ein Theil des Nickels, Kobalts und Kupfers mitfällt. — Die vorerwähnte Anwendung von Schwefelwasserstoff kann bei Abwesenheit von Antimon, Blei und Wismuth umgangen werden, denn Arsensäure wird aus (salzsaurer) Lösung durch Kalkmilch als arsensaures Eisenoxyd ausgeschieden und Kupfer bildet mit Nickel eine verkäufliche Legirung.

c. Abscheiden des Kobalts. Nach dem Eisen schlägt man das Kobalt aus neutraler, warmer und nicht zu verdünnter Lösung durch Chlorkalk als Sesquioxyd nieder. Mangan und Nickel werden durch dieses Reagens ebenfalls gefällt; da das erstere sich aber vor dem Kobalt, das letztere nach demselben ausscheidet, so kann die Lösung bei geschicktem Operiren von Mangan und Kobalt durch partielle Fällungen befreit werden. Auch Kaliumnitrit (KNO_2) ist zur Abscheidung des Kobalts empfohlen worden, doch kann es nur bei kalkfreier Lösung Verwendung finden, da alkalische Erden nach Erdmann (J. pr. Bd. 97. 385) mit dem Nickel ein dem Kobaltsalze ähnliches unlösliches Doppelsalz

$$(Ni, Ca, K_2)\,6NO_2$$

bilden. Es ist dagegen am Platze, wenn das Eisen vorher durch partielle Fällung mit Soda beseitigt worden ist.

Wenn viel Kobalt neben Nickel vorhanden ist und keine vollkommene Trennung verlangt wird, kann nach Künzel die Hauptmenge des Nickels durch schwefelsaures Ammoniak als Nickelammoniumsulfat abgeschieden und darauf Kobalt aus der Lösung durch Schwefelammonium gefällt werden. Kobaltsulfid und Nickelsulfat führt man (nach Austreiben des Ammonsulfates in erhitzten Thonröhren) durch Rösten mit Kohle in Oxydul über und beseitigt die letzten Spuren des Schwefels durch Zusatz von Salpeter und Soda.

d. Abscheiden des Nickels. Das Nickel wird nach Beseitigung der übrigen Metalle in siedender Lösung durch Soda oder Kalkmilch niedergeschlagen; hierbei fällt auch das Kupfer mit, wenn es bis dahin nicht ausgeschieden war. Nach Künzel (D. **213**, 170) ist besonders zu beachten, dass Nickel in chlorwasserstoffhaltiger Lösung als Hydroxydul, Kupfer aber als Oxychlorid gefällt wird. Dies ist insofern von grosser Bedeutung, als schon ein geringer Gehalt an Chlorkupfer die Eigenschaften des Nickels und der Nickelkupferlegirungen bei der Verarbeitung übel beeinflusst. Die Lösung in Schwefelsäure ist von diesem Gesichtspunkte aus vorzuziehen; auf der anderen Seite aber wird dem Nickelniederschlage viel Gyps beigemischt, wenn die Fällung von Kupfer und Nickel (ersteres schlägt sich zuerst nieder) durch Kalkmilch bewirkt wird. Der Gyps kann zwar durch angesäuertes Wasser ausgezogen werden; da diese Operation aber zu langwierig ist, zieht man vor, den abfiltrirten Niederschlag zu pressen und das Nickeloxydul durch Glühen in einen schwerlöslichen Zustand überzuführen. Die Masse wird mit Wasser fein gemahlen und mit Soda geglüht oder noch besser gekocht, wobei sich schwefelsaures Natron und kohlensaurer Kalk bilden, welche mit salzsäurehaltigem Wasser leicht auszuwaschen sind.

3. **Die Verarbeitung von Erzen auf nassem Wege.** Die Garnierite werden ebenfalls in Salz- oder Schwefelsäure gelöst und Eisen nebst Thonerde durch dieselben Reagentien wie vorher oder durch kohlensaure Magnesia, beziehungsweise Magnesiamilch, welche aus den Laugen gewonnen wird, niedergeschlagen. Aus der warmen Lösung in Salzsäure kann man den grössesten Theil des Nickels durch Soda abscheiden, ohne dass Magnesia mitfällt. Der Rest des Nickels und die Magnesia werden darauf in kalter Lösung durch Soda gefällt und aus dem Rückstande unter Anwendung eines Dampfstrahls Salzsäure regenerirt (Verfahren von Kaminski) oder die Chlormagnesia und Chlorcalcium enthaltende Lösung eingedampft und im Wasserdampfstrome Salzsäure und Magnesia regenerirt (Verfahren von Rousseau).

Christoffle reinigt die Erze und reichert sie auf nassem Wege an, indem er die Garnierite mit Salzsäure und Oxalsäure behandelt. Er befreit sie dadurch vornehmlich von Eisen, welches vor dem Nickel in Lösung geht. Die Oxalsäure regenerirt man zu neuem Gebrauche durch Niederschlagen mit Kalk, aus dem sie durch Schwefelsäure freigemacht wird. Das angereicherte Erz wird auf trockenem Wege (Verschmelzen mit Zuschlägen auf Rohnickel), die nickelhaltige Lauge auf nassem Wege weiter verarbeitet.

Andere Erze behandelt derselbe nur auf nassem Wege nach verschiedenen Methoden, indem er in koncentrirter Salzsäure löst und nach Beseitigung von Eisen und Thonerde (durch Chlorkalk und Kreide), das Nickel als Sesquioxyd (mit Chlorkalk und Kalkmilch) oder als Oxalat (mit Oxalsäure) oder nach Zusatz von Chlormagnesium als Nickelhydroxydul (mit Aetzkalk) fällt.

Laroche trägt die gepulverten Erze in ein gleiches Gewicht Schwefelsäure (56—60° B) ein, wobei sich die Masse stark erhitzt und bald fest wird. Man kocht mit Wasser, versetzt mit Ammoniumsulfat und lässt durch Abkühlung Nickelammoniumsulfat auskrystallisiren. Dieses reinigt man durch Umkrystallisiren oder

fällt das Nickel aus der Lösung mit oxalsaurem Alkali. Letzteres wie auch Ammoniumsulfat werden durch Erhitzen des Nickeloxalates oder des Nickelammonsulfates mit Soda regenerirt.

Die Beständigkeit des Sulfates und Chlorides von Nickel (und Kobalt) in der Hitze, welche die der entsprechenden Kupferverbindungen weit übertrifft (vrgl. unter Silber sulfatisirende Röstung des Kupfersteins), wird vielfach benutzt, um Nickelsulfat beziehungsweise Chlorid — nach Zerstörung der Eisensalze — durch Wasser auszuziehen, wobei ausser Eisenoxyd auch Kieselsäure und Chromoxyd ungelöst zurückbleiben. Arand z. B. mengt Erzpulver mit Salzsäure zu einem flüssigen Brei, der in rechteckige Steingutkästen eingefüllt und in feuerfesten Retorten stark erhitzt wird, wobei ein Theil des Eisens als Chlorid sublimirt. Sebillot behandelt das Erz mit Schwefelsäure und erhält durch Erhitzen im Flammofen getrocknete Sulfate. Aus den wässerigen Lösungen werden die Metalle in der bekannten Weise abgeschieden. (Vrgl. Stahl, B. H. Z. **1894**, 105. D.R.P. Nr. 60 409. 7. 5. 1890.)

Das Verfahren von Herrenschmidt. Neucaledonische Kobalterze werden zu Rouen nach einem von Herrenschmidt angegebenen, in Bezug auf die Lösung und Trennung von Nickel und Kobalt originellen Verfahren (Le Genie Civil, Tome XVIII. No. 23, 373 f.) verarbeitet. Der Process erfordert nur billige Reagentien, von denen die meisten im Laufe desselben erzeugt oder regenerirt werden. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Erze, welche hauptsächlich Asbolan [(Co, Cu) O + $2MnO_2$ + 4 ag.] enthalten, ist folgende:

Manganoxyde	18	%
Kobaltoxydul	3	„
Nickeloxydul	1,25	„
Kieselsäure	8	„
Eisenoxyd	30	„
Thonerde	5	„
Kalk	1	„
Magnesia	1	„

Der Rest besteht hauptsächlich aus Wasser, welches durch starkes Erhitzen entweicht. Das gepulverte Erz, bezw. Röstgut, wird in Bottichen in eine Lösung von Eisenvitriol eingetragen. Unter Einleiten von Wasserdampf lösen sich in einigen Stunden Nickel, Kobalt und Mangan zu Sulfaten, während sich sämmtliches Eisen aus dem Erz und der Lauge — wenn das Mengenverhältniss richtig getroffen wird — als schwefelsäurehaltiges Eisenoxydhydrat nebst Thonerde und Kieselsäure abscheidet. Der Rückstand passirt nach dem Dekantiren eine Filterpresse und wird durch Kalciniren auf Kolkothar verarbeitet.

In Steinbassins schlägt man mit Schwefelnatrium aus der schwachsauren Lösung Kobalt und Nickel als Sulfide nieder; es fällt dabei nur wenig Mangan mit, welches nach der Trennung der Sulfide von der Lösung durch Eisenchlorid ausgezogen wird. Das in Lösung befindliche Mangansulfat chlorirt man mittels Calciumchlorid und fällt es durch Kalk. Die ziemlich reinen Sulfide von Nickel und Kobalt werden getrocknet und in einem Flammofen durch sorgfältige Röstung in Sulfate übergeführt.

Die Trennung von Nickel und Kobalt ist die subtilste Seite des Processes. Man löst die Sulfate in heissem Wasser und chlorirt sie durch Calciumchlorid. Aus einem gewissen Theile der Lösung fällt man Nickel- und Kobaltoxydulhydrat mittels Kalk, wäscht das Calciumchlorid gut heraus und führt die Hydrate in einem Gefäss mit Wasser durch Einleiten von Chlorgas und gepresster Luft in Oxyde ($Ni_2(OH)_6$ u. $Co_2(OH)_6$) über. Beim Zusatz einer Portion der ursprünglichen chlorirten Lösung von Kobalt und Nickel findet bei lebhaftem Kochen mit Wasserdampf eine Umsetzung in der Art statt, dass Nickeloxyd zu Oxydul reducirt wird und in Lösung geht, während ein Aequivalent Kobaltchlorür sich als Kobaltoxyd ausscheidet. Man gewinnt eine reine Nickelchlorürlösung, wenn ein Ueberschuss von Nickeloxyd im Niederschlage verbleibt. Bei Behandlung des letzteren mit der ursprünglichen Chlorürlösung im Ueberschuss erhält man reines Kobaltoxyd. Aus der Nickellösung wird mit Kalk Nickelhydroxydul niedergeschlagen und Calciumchlorid für den Process gewonnen. Ersteres sowie Kobaltoxyd werden von der Lösung (vermittelst Filterpressen) getrennt, getrocknet und kalcinirt.

Wenn man die erwähnten Erze im Wassermantelofen mit Kieselsäure und Schwefelkies verschmilzt, erhält man, wie Versuche ergeben haben, einen Stein mit 8 Proc. Kobalt und eine Schlacke, welche alles Mangan und nur 0,02 Proc. Kobalt enthält. Beim Import dieses Steins von Neucaledonien, beginnt die Verarbeitung auf nassem Wege nach der Methode von Herrenschmidt direkt mit der Röstung

der Sulfurete auf Nickel- und Kobaltsulfat. Dieses Verfahren verläuft ähnlich wie die sulfatisirende Röstung von Kupfersteinen auf Silbersulfat (vrgl. Sulfatisirende Röstung des Kupfersteins).

Neuerdings ist von Mond ein Verfahren zur Gewinnung des Nickels aus dem gasförmigen Nickelkohlenoxyd angegeben (D.R.P. 57320. 26. 10. 1890). Das in Oxydul übergeführte Nickel in den Erzen soll durch reducirende Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd etc.) bei 350—400° zu metallischem Nickel reducirt werden. Beim Ueberleiten von Kohlenoxydgas soll sich dann in niedriger Temperatur (unter 150°) Nickelkohlenoxyd ($Ni(OH)_4$) bilden, welches durch Erhitzen auf 150° in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Reduktion von Nickel- und Kobaltoxydul zu Metall.

Zur Zeit als noch kein Gussnickel hergestellt wurde, kam das Nickel und seine Legirung mit Kupfer entweder in Würfel- (Kugel-, Scheiben-, Stangen-) oder Pulverform in den Handel. Auch gegenwärtig noch wird das auf trockenem oder nassem Wege gewonnene Nickeloxydul bei der Reduktion in diese Form gebracht. Die Reduktion erfolgt in geschlossenen Gefässen durch Holzkohlenpulver, um das Metall vor schwefelnden Einflüssen zu bewahren. Zur Erzeugung von Pulvernickel wird Nickeloxydul mit Holzkohlenpulver gemengt in einen Reduktionstiegel eingetragen, so dass die oberste und unterste Schicht aus Kohle besteht.

Zur Herstellung von Würfelnickel werden aus dem Oxydul flache Kuchen geformt und zu Würfeln von 10 bis 15 mm Seiten-

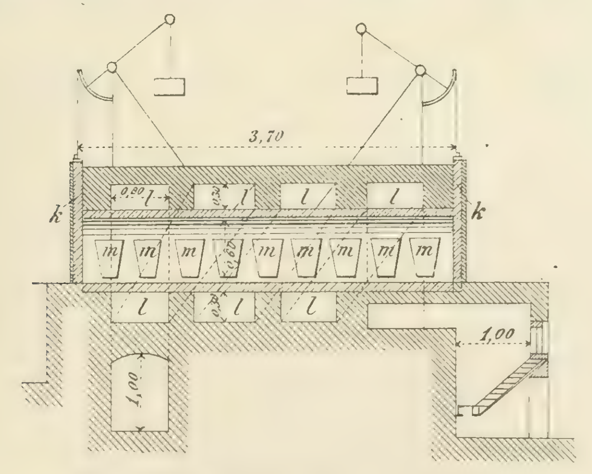


Fig. 72. Muffelofen zur Reduktion von Würfelnickel.

länge zerschnitten; es werden auch andere Formen durch Pressen hergestellt. Das feuchte Hydroxydul aus den nassen Processen haftet ohne Bindemittel; das sandartige, auf trockenem Wege gewonnene Oxydul dagegen muss immer durch einen Klebstoff, als welcher meist Melasse (Syrup), auch wohl Mehl dient, eingebunden werden. Die Würfel trocknet man rasch, zur Vermeidung der Gährung, und beschickt sie mit Holzkohlenpulver. Früher geschah die Reduktion in 50 bis 60 kg fassenden Tiegeln, welche durch Oeffnungen im Gewölbe in einen Galeerenofen oder auf die Sohle eines gewöhnlichen Flammofens gestellt wurden.

Trotz der vergleichsweise leichten Reducirbarkeit des Nickeloxyduls erwies sich diese Methode, wegen der ungleichen Reduktion als wenig geeignet, weil die Ofentemperatur nicht überall die gleiche und ausserdem wegen des häufigen starken Temperaturwechsels der Tiegelverbrauch ein bedeutender ist. Man nimmt die Reduktion jetzt in Muffeln vor. Fig. 72 zeigt eine solche von 3,50 m l. Länge und 1,80 m l. Breite. Dieselbe ist auf den beiden offenen Seiten mit Verschlussthüren *k* versehen und wird von den Feuergasen in spiralförmigen Windungen *l* umspült. Die zu reducirenden Würfel werden in eisernen Kästen *m* von der kühleren Seite her eingeschoben und nach 24 Stunden an der heisseren Seite ausgezogen. Die Würfel werden darauf in einem Tiegelofen 4 Stunden lang einer Temperatur von 1100 bis 1200° ausgesetzt, weil die Würfel durch und durch gefrittet sein müssen.

Die vollkommenste Methode ist die Reduktion mit kontinuirlichem Betriebe. Künzel wendet Röhren von feuerfestem Thon an, welche in einem Flammofen stehen und unten mit eisernen Kühlröhren verbunden sind. Aus diesen werden die Würfel von Zeit zu Zeit ausgezogen, während oben nach Bedarf nachgefüllt wird. Bei einem anderen System bedient man sich cylindrischer, beiderseits mit feuerfesten, abnehmbaren Deckeln, verschlossener Retorten (wie bei den belgischen Zinköfen). Die Chargirung geschieht mit einer langen, halbrunden Schaufel; die Entleerung mit einer Kratze. Ein Ofen von 22 Retorten liefert in 24 Stunden mit einem Aufwand von 2000 kg Brennstoff 1500 kg Nickel oder 3000 kg Kupfernickel (50 Proc. Ni, 50 Proc. Cu).

Die Berührung mit der Kohle darf nicht zu lange dauern, sonst nimmt das Nickel allmählig so viel Kohlenstoff auf, dass ein Schmelzen eintritt; auch seine Eigenschaften werden durch den Kohlegehalt verschlechtert. Zuletzt wird die Oberfläche der Nickelwürfel — wenn das Metall nicht der Raffination unterworfen werden soll — durch gegenseitige Reibung in rotirenden Trommeln oder mittelst Schütteln in Säcken polirt, um ihnen ein vortheilhaftes Aussehen zu geben. Das Produkt ist aber immer noch, je nach der Herkunft, durch nennenswerthe Mengen von Eisen, Mangan, Zink, Schwefel, Arsen, Kohlenstoff, Silicium verunreingt, wie nachstehende Analysen zeigen, von denen die für ältere Sorten Handelsnickel Balling entnommen sind:

Aeltere Sorten Handelsnickel

	Englisches	Französisches nach Thomson		Deutsches
Ni (Diff.)	86,0 %	82,5 %	77,5 %	80,9 %
Co	6,5 „	8,2 „	3,7 „	5,2 „
Cu	— „	0,6 „	10,2 „	7,7 „
Fe	1,4 „	1,1 „	1,1 „	1,2 „
As	1,3 „	0,4 „	2,8 „	3,8 „
Zn	2,0 „	0,7 „	1,4 „	0,5 „
Mn	0,2 „	0,8 „	0,6 „	— „
S	1,7 „	2,2 „	1,1 „	0,2 „
SiO_2	0,4 „	0,6 „	0,9 „	0,4 „
C	0,5 „	2,9 „	0,7 „	0,1 „

Canadisches Nickeloxyd

	gewöhnliches	besseres
Ni(+CoO) . .	97,5 %	98,74 %
CuO	0,4 „	0,30 „
Fe_2O_3	1,5 „	0,70 „
As	0,3 „	0,04 „
S	0,03 „	0,02 „
SiO_2	0,3 „	0,20 „

Die Kosten um 1000 kg Nickeloxyd mit 76 Proc. Ni zu gewinnen, werden für canadische Verhältnisse zu 591,95 Mark angegeben (1 kg Nickel 0,78 Mark), wovon 97 Mark auf das Rösten der Erze, 315 Mark auf das Rohschmelzen und 42 Mark auf das Bessemern entfallen. Die Reduktionskosten betragen für das Kilogramm Nickel 0,70 Mark, welches unter Berücksichtigung der Erzgewinnungskosten und des Verlustes auf 2,85 Mark zu stehen kommt. Anfang 1892 hatte es je nach Reinheit einen Preis von 5,18—6,48 Mark.

Raffination des Rohnickels.

Das Rohnickel ist ein sprödes für die mechanische Verarbeitung ungeeignetes Metall, welches im Laufe seiner Herstellung zu den schon vorhandenen Verunreinigungen noch Kohlenstoff und Silicium aufgenommen hat — wodurch seine Analogie mit dem Eisen deutlich hervortritt — und ausserdem beim Schmelzen Nickeloxydul, Sauerstoff und Kohlenoxydgas auflöst, welche letzteren beim Erstarren entweichen und das Metall blasig machen. Die Raffinationsmethoden sind zum Theil den beim Eisen gebräuchlichen sehr ähnlich. Es handelt sich hauptsächlich um die Entfernung von Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff. (Stahl und Eisen **1883**, 518.)

Kohlenstoff und Silicium werden wie beim Eisen durch einen Puddelprocess oder durch einen Garungsprocess im Herd oder in der Bessemerbirne beseitigt. Das letztere Verfahren rührt von Thomas und Gilchrist her (Engl. Pat. 1690. 8. 4. 1882) und ist dem Verblasen von Roheisen zu vergleichen. Das kohlenstoffhaltige Rohnickel wird geschmolzen, in den Konverter gefüllt und durch Düsen im Boden Luft eingeblasen. Dabei verbrennt Silicium, Kohlenstoff und Eisen. Das Blasen wird so lange fortgesetzt, bis letzteres vollständig oxydirt ist und das Nickel anfängt sich zu verschlacken; doch ist es schwer diesen Punkt genau zu treffen. Das Bad ist bei Beendigung des Blasens sauerstoffhaltig und wird durch dieselben Mittel wie Flusseisen und Flussstahl davon befreit. Durch Puddeln wird ebenso wie beim Eisen Kohlenstoff und Silicium verbrannt; auch setzt man zur Beförderung dieses Vorganges Nickeloxydul zu.

Garnier raffinirt das durch Verschmelzen von 8procentigen Erzen im Hochofen erzielte Rohnickel (vrgl. Seite 245) im Martinofen mit basischem Herd auf der Hütte zu Septèmes (Dep. Bouches du Rhône). Zur Entfernung des Schwefels wird das Rohmetall mit überschüssigem Kalk und Kohle eingeschmolzen. Unter der Einwirkung einer oxydirenden Flamme und des Oberwindes entkohlt sich das Bad unter gleichzeitiger Verschlackung des Eisens und Siliciums. Mit der Ausscheidung des letzteren hatte man in der ersten Zeit grosse Mühe, da sie besonders bei geringem Schwefelgehalt sehr langsam

erfolgte. Die gebildete Kieselsäure blieb im Metall suspendirt und stieg nur langsam auf. Nach stundenlangem Blasen erst sammelte sie sich auf der Oberfläche als graues Häutchen an, und bei hochsilicirten Güssen war tagelanges Braten erforderlich. Es fehlte an Verschlackungsmitteln: das Nickel des Bades ist wenig oxydirbar und sein Oxydul bildet ebenso wie das Eisenoxydul bei geringem Schwefelgehalte nicht so leicht Silikate. Diese Schwierigkeit wurde gehoben dadurch, dass man kohlensauren Kalk unter das Schmelzgut gab, indem die aufsteigende Kohlensäure durch mechanisches Umrühren und auch durch Oxydationswirkung die Abscheidung der Kieselsäure beschleunigte.

In der Berndorfer Metallwaarenfabrik in Niederösterreich beseitigt man den Kohlenstoff in der Weise, dass man die in niedriger Temperatur reducirten Würfel mit einer schwachen (4 proc.) Lösung von übermangansaurem Kali tränkt und dann einschmilzt. Man erzielt dadurch ein schmied- und walzbares Nickel, bezw. Kobalt (D.R.P. No. 28989).

Durch die Befreiung von seinem Sauerstoffgehalte gewinnt das Gussnickel — natürlich das kohlenstofffreie — eine vorzügliche Dehnbarkeit und Schweissbarkeit. Es sind eine ganze Anzahl Zuschläge vorgeschlagen worden, welche geeignet sind, den Sauerstoff ohne Kohlenoxydgasentwicklung zu binden. Zum Theil dienen sie beim Flusseisen und Kupfer demselben Zwecke, wie Mangan, Aluminium und Phosphor. Alle haben im Wesentlichen dieselbe Wirkung. Am vollkommensten ist das Problem von Fleitmann (B. H. Z. **1880**, 176) in Iserlohn durch Zusatz von Magnesium gelöst worden. Ausser den genannten sind noch Calcium, Calciumzink, Ferrocyankalium u. a. zur Anwendung gelangt.

Phosphor wird von Garnier als 6 proc. Phosphornickel angewandt. Dasselbe wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Nickel und Kohle. Der Phosphor ist sehr wirksam, da er am meisten Sauerstoff bindet (1.3 gegen Mangan mit 0,3, Magnesium mit 0,66); doch ist er mit Vorsicht zu gebrauchen, weil ein Rückhalt über 0,003 Proc. das Nickel hart macht.

Ein Zusatz von Mangan wurde von Garnier 1876 vorgeschlagen. Selve und Lotter in Altena verwenden beim Schmelzen von Nickel- und Kobaltwürfeln zur Herstellung von Legirungen (Münzmetall, Neusilber) 1.5 Proc. Mangan. Der grösste Theil muss verschlackt werden, da Mangan das Metall hart macht; doch ist die Schmelzung so zu leiten, dass bis zuletzt Spuren davon zurückbleiben (D.R.P. No. 25798 u. 32006).

Die Fonderie de Nickel et Métaux blanc stellt direkt aus den Rohsteinen in Tiegeln, im Siemens- oder Cupolofen schmiedbares Nickel und Kobalt her, indem sie dieselben mit Ferrocyankalium oder Eisencyanür und Mangansuperoxyd zusammenschmilzt. Zuletzt vor dem Giessen wird etwas Aluminium zugesetzt, um das Metall geschmeidig zu machen (D.R.P. No. 29547).

Fleitmann stellte anfangs durch Zusatz von $^1/_8$ Proc. Magnesium zu Nickelbädern blasenfreie, sehr dehnbare Gussstücke her. (Vrgl. D.R.P. No. 6365; 7569; 9405; 13304; 14172; 23500; 28460; 28924.) Später wählte er Magnesiumlegirungen, besonders Magnesium-

nickel und ermässigte durch Herstellung eines zinkaltigen Nickels (mit 4 bis 5 Proc. Zink, durch gemeinschaftliche Reduktion der innig gemengten Oxyde erhalten), welches an und für sich sehr dehnbar war, den Zusatz von Magnesium auf $^1/_{20}$ Proc. Derselbe soll sich sogar nach vorherigem Einleiten reducirender Gase (Kohlenwassertoffe, Wasserstoff, Kohlenoxyd) noch weiter erniedrigen lassen. Das zinkhaltige Nickel zeigt nach Zusatz von $^1/_{20}$ Proc. Magnesium eine vorzügliche Dehnbarkeit und seine Schweissbarkeit mit Eisen und Stahl, wie auch für sich, lässt nichts zu wünschen übrig. Es eignet sich zur Herstellung von nickelplattirten Blechen bis zu 0,1 mm Dicke, die mit einem Nickelüberzug von nur 0,01 mm auf jeder Seite sich schleifen und poliren lassen, ohne dass derselbe schadhafte Stellen zeigt.

Platinen von kohlenstofffreiem Kobalt, die sich in der Hitze auswalzen lassen, kann man auch ohne Anwendung von Magnesium giessen; leichter allerdings gelingt die Herstellung eines dichten und zähen Gusses mit Anwendung von $^1/_{10}$ Proc. Magnesium.

Zu wissenschaftlichen Untersuchungen von Eisen-Nickellegirungen auf Anregung des Ver. z. Bef. d. Gewerbefleisses wurden durch v. Knorre und Pufahl verschiedene Nickelproben (meist in Form von Würfeln) analysirt. Einige dieser Analysen folgen hier:

	a	b	c	d	e
Nickel	97,87	97,90	98,21	97,92	96,77
Kobalt	1,45	1,25	1,19	1,32	1,25
Eisen	0,45	0,50	0,25	0,29	1,00
Kupfer	0,10	0,07	0,07	0,06	0,07
Blei	—	—	—	—	0,39
Silicium	0,19	—	—	—	—
Kieselsäure	—	0,19	0,24	0,17	0,13
Kohlenstoff	Sp.	Sp.	Sp.	0,11	0,10
Schwefel	0,05	—	Sp.	Sp.	—
Alkalien, Kalk u. Thonerde	—	Sp.	Sp.	Sp.	0,20
	100,11	99,91	99,86	99,87	99,91

Von den obigen Nickelsorten a, b, c wurden je 30 kg in Graphittiegeln, mit innerem Chamottefutter, durch die Firma Basse und Selve in Altena (Westf.) umgeschmolzen und kurz vor dem Ausheben 42 gr Magnesium zugesetzt. Zu einer weiteren in derselben Weise hergestellten Probe *f* diente ein aus Nickeloxydul mit 3 Proc. Mangansuperoxyd und Mehl — nach den vorerwähnten Patenten — reducirtes Nickel. Die so erhaltenen schmiedbaren Gussstücke zeigten im Mittel von je vier Analysen folgende Zusammensetzung:

	a	b	c	f
Nickel	98,24	97,76	98,38	97,12
Kobalt	1,09	1,33	1,04	1,02
Eisen	0,36	0,60	0,32	0,34
Kupfer	0,10	0,09	0,07	0,10
Mangan	—	—	—	1,23
Silicium	0,06	0,10	0,07	0,07
Magnesium	0,11	0,11	0,12	0,10
Schwefel	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
	99,96	99,99	99,99	99,96

Bereitung der Smalte. Das Blaufarbenglas oder die Smalte (ein hochsilicirtes, durch Kobaltoxydul mehr oder minder intensiv gefärbtes Kaliglas) wird aus Kobaltoxydul, Kieselsäure und Pottasche zusammengeschmolzen (vrgl. Seite 244). Die Reinheit der Farbe, auf die es hauptsächlich ankommt, hängt von der Reinheit der Materialien ab. Man verwendet gereinigte Pottasche und ebenso durch Brennen, Pochen und Schlämmen gereinigten Quarz, weil schon ein Gehalt an Natron (Kalk oder Magnesia) die Farbe nachtheilig beeinflusst und in's Röthliche zieht. Die zur Smaltebereitung dienenden arsen- und schwefelhaltigen Kobalterze (Speiskobalt, Kobaltglanz) werden auf den sächsischen Blaufarbenwerken theilweise abgeröstet und die arsenige Säure aufgefangen, um später bei der Schmelzung dem „Glassatze", von dem jeder Hafen eines Blaufarbenofens (vrgl. Wismuth) etwa 50 kg. erhält, in grösserer oder geringerer Menge beigemischt zu werden. Ganz reine Smalte kann nur bei Anwendung reinen Kobaltoxyduls hergestellt werden; aus dem Erz wird es immer geringe Mengen von fremden Metall- und Erdmetallsilikaten aufnehmen, welche in verchiedener Weise den tiefblauen Farbenton verändern. Nickeloxydul färbt das Glas violett bräunlich, Eisenoxydul grünlich bis bräunlich, Kupferoxyd grünlich, Kupferoxydul röthlich (Erdmanns Journ. f. prakt. Chem. Bd. **51**, 129). Diese schädlichsten Verunreinigungen müssen möglichst vollständig beseitigt werden. Blei-, Wismuth- und Eisenoxyd, sowie Manganoxydul haben weniger Einfluss. Bei der 12—16 Stunden dauernden Schmelzung geht vor allem Nickel — wegen seiner Eigenschaft sich schwerer als Kobalt zu verschlacken — dann Eisen und auch Kupfer etc. in die Speise, während ein Rest von Eisenoxydul durch die arsenige Säure in Eisenoxyd übergeführt wird. Dementsprechend ist auch der Röstprozess so zu leiten, dass zwar etwas, aber möglichst wenig Kobalt in die Speise übergeht. Das Kobaltglas wird in Wasser abgeschreckt, gepocht, durch Aufbereitung von mechanisch beigemengten Speisekörnern gereinigt und nach dem Vermahlen unter Wasser in Schlämmbottichen durch Absetzen nach der Feinheit des Korns sortirt. Das gröbere Pulver heisst Streublau, das mittlere die Farbe, das feinste die Eschel. Bei der Werthschätzung der Smalte kommt die Korngrösse, der Kobaltgehalt, und wie weit die Reinheit und Intensität der Farbe letzterem entspricht, in Betracht. — Seit der Mitte dieses Jahrhunderts ist die Smalte vielfach durch das Ultramarin verdrängt worden.

Statistisches über Nickel und Kobalt. Die Nickelproduktion der Welt wird von Austin wie folgt angegeben:

	Engl. Pfund		Metr. Tonnen
1889	4 186 269	=	1 899
1890	5 299 429	=	2 404
1892	10 307 275	=	4 675

An Nickel (Nickelkupfer und Nickelspeise eingeschlossen) wurden im deutschen Reiche producirt:

	Metr. Tonnen	Werth in 1000 Mark		Metr. Tonnen	Werth in 1000 Mark
1863	280	792	1877	139	1085
1865	141	734	1878	115	768
1869	99	674	1879	162	811
1870	119	635	1880	148	807
1875	326	2855	1881	135	874
1876	371	2735	1882	121	764

Von 1879 (bezw. 1882) werden Wismuth und Blaufarbwerksprodukte (vrgl. diese) mit Nickel zusammen angegeben wie folgt:

1879	568	—	1887	711	—
1880	552	—	1888	705	—
1881	541	—	1889	781	—
1882	585	—	1890	934	5488
1883	533	—	1891	1062	6425
1884	530	—	1892	1220	6854
1885	600	—	1893	1402	6813
1886	567	—			

Ueber die Nickel- und Kobaltgewinnung in Neu-Caledonien finden sich in der officiellen französischen Statistik nur sporadische Angaben. 1881 wurden aus 6392 ts Erz 600 ts 70proc. Nickel. 1883 aus 8162 ts Erz 824 ts und 1884 905 ts

Nickel erzeugt; daneben gewann man zum Export 1881 9025 ts und 1883 13448 ts 8 bis 12proc. Nickelerz. Im Jahre 1885 wurden in Folge der eingetretenen Krisis die Nickelhochöfen ausgeblasen. Das Jahr 1886 ergab wieder 2930 ts und das Jahr 1888 8423 ts 10proc. Erz. Von letzterem gelangten 6616 ts — im Werthe von 127 Frs. die Tonne — zum Export. Im Jahre 1889 exportirten von 115 Minen 22 mit 1158 Arbeitern 19741 ts 7 bis 10proc. Nickelerz.

An 15 bis 20proc. Kobaltmetall wurden 1883 aus 637 ts Erz 15 ts und daneben noch 300 ts Kobalterz gewonnen. 1884 producirte man 5217 ts 2 bis 4.7proc., 1886 3487 ts 2.5 bis 3.5proc. Kobalterz. 1888 ergab 3020 ts Erz im Werthe von 80 Frs. die Tonne. Im Jahre 1889 exportirten von 20 Minen 12 mit 205 Arbeitern 2185 ts 3 bis 5proc. Kobalterz, die Tonne 4proc. Erzes im Werthe von 115 Frs.

Die Nickelerzeugung sowie der Nickelhandel Frankreichs in Tonnen stellten sich folgendermassen:

	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr
1880	30	243	11
1885	30	540	7
1890	330	610	90.

Die Produktion an Blaufarbenwerksprodukten für das deutsche Reich sind bis zum Jahre 1882 gesondert, von da mit Nickel und Wismuth vereinigt angegeben. Da die sächsischen Werke die ganze Erzeugung in sich vereinigen, sind für den Zeitraum von 1883—1888 die dort jährlich zum Verkauf gelangten Mengen (Jahrbuch für Berg- und Hüttenw. im Königreich Sachsen) eingesetzt:

	Metr. Tonnen	Werth in 1000 Mark		Metr. Tonnen	Wert in 1000 Mark
1863	941	1124	1877	360	1574
1864	525	867	1878	339	1456
1865	366	705	1879	363	1627
1866	472	828	1880	357	1676
1867	447	846	1881	348	1678
1868	473	877	1882	456	2623
1869	511	902	1883	393	2156
1870	405	925	1884	190	1873
1871	497	1018	1885	380	1961
1872	624	1276	1886	193	1997
1873	320	1220	1887	208	2219
1874	383	1267	1888	219	2244
1875	456	1394	1889	224	2626
1876	853	1164	1890	227	2712

Kobalt producirt Russland nur im Kaukasus; Nickel dagegen nur am Ural. Von ersterem wurden erzeugt:

1876	3076 kg	Kobaltspeise
1879	14889 „	„
1880	11088 „	„ ;

von letzterem hauptsächlich für den Export:

1874	426 kg	Rohnickel und Nickelpulver
1875	2226 „	„ „ „
1876	4062 „	„ „ „
1877	3652 „	„ „ „
1878	0 „	„ „ „
1879	19656 „	„ „ „
1880	0 „	„ „ „

Für Schweden beläuft sich die Erzeugung von Nickel- und Kobaltprodukten in metr. Tonnen auf:

	1878	1879	1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886	1887	1888	1889
Nickelstein .	59	—	—	4.5	—	10	3.6	44.5	24.7		—	41,1
Nickelspeise	29.5	7.8	—	—	13.2	—	—	11.3		—	-	—
Nickelkupfer	33.6	20.5	—	8.4	20.5	21.1	25.2	11.6	-	.	—	—
Kobaltoxyd	—	—	1.6	0.4	2.5	2.8	0.5	3.9	3.6	4.1	3.3	6.4

Für Norwegen werden angegeben:

	1886	1887	1888	1889
Nickel (Metall) . . .	94	93	66	68.5
Kobalt (Metall) . . .	6,6	4,5	6,2	3,7

Die Produktion Norwegens an Nickel belief sich 1875 auf rund 310 t. 1877 fielen die Preise in Folge der Entdeckung der Erze in Neucaledonien und seit dieser Zeit erfuhr die Nickelgewinnung in Skandinavien einen starken Rückgang.

Ueber die Produktion der Vereinigten Staaten v. N.-A. und ihre Einfuhr an Nickel- und Kobaltprodukten in short tons finden sich folgende officielle Angaben (U. S. Geological Survey):

	Produktion an Nickelprodukten		
	1886	1887	1888
Met. Nickel	91,2	91,6	95,3
Nickelammoniumsulfat	3,5	5,8	6,3
Nickelstein	10,0	5,4	—
Nickelerze	2,8	—	5,0
	107,5	102,8	106,6

Einfuhr an Nickelprodukten	Nickel	Nickel-Kupfer und Oxyde
1871	8,9	—
1875	0,6	0,01
1880	19,1	30,9
1885	—	52,8
1888	—	158,4

	Produktion von Kobaltoxyd	Produktion von im Stein	Produktion von im Erz	Import von Kobaltoxyd
1869	4,0	—	—	—
1870	19,3	—	—	—
1873	—	—	—	7,4
1875	17,2	—	—	3,4
1880	36,3	—	—	49,1
1882	58,3	—	—	8,9
1884	10,0	—	—	13,0
1885	42,1	90,9	100,8	8,1
1886	42,5	121,9	35,0	7,1
1887	28,9	6,3	—	14,3

Für Grossbritannien, Oesterreich und Ungarn finden sich folgende Produktionsmengen in metr. Tonnen angegeben:

Grossbritannien	Nickel
1877	27
1878	99
1879	117
1880	49
1889	84 ts Erz
1990	155 ts Erz

Oesterreich	Nickel u. Kobalt
1880	9,4
1885	0,8
1886 bis 1890	—

Ungarn	Nickel- und Kobaltspeise
1878	120
1880	64
1885	62
1886	77
1887	65
1888	38
1889	47
1890	59

Canada producirte nach J. H. L. Hove

1889	1890	1891	1892
305 ts	645 ts	2065 ts	1840 ts

und soll gegenwärtig jährlich gegen 4000 ts an Nickel herstellen.

Die Preise des Nickels sind bedeutenden Schwankungen unterworfen gewesen. Im Jahre 1865 kostete das Kilogramm 12 Mark und stieg in Folge vermehrten Gebrauches, wozu die Verwendung zu Nickelmünzen in Deutschland und anderen Ländern bedeutend beitrug, 1872 auf 16 und 1873 sogar auf 38 Mark. Mit der Entdeckung der neucaledonischen Erze fiel der Preis 1877 auf 18 Mark, um von da an stetig zu sinken. Er betrug 1884 etwa 7 und 1886 5 Mark. 1892 wurde das Kilogramm 99 proc. Nickels in geschmiedeten Stäben mit 4,50 Mark bezahlt. In Nordamerika, wo viel Nickeloxyd zur Herstellung von Nickelstahl verbraucht wird, schwankte der Preis für das englische Pfund 1891 zwischen 63 und 75 Cts., d. i. 5,83 bis 6,95 Mark für das Kilogramm.

Verwendung von Nickel und Kobalt. Das meiste Nickel wird in Legirung mit Kupfer oder mit Kupfer und Zink: Neusilber, Argentan, Packfong u. s. w. verbraucht, über die näheres unter Legirungen nachzusehen ist. Der Bedarf an Nickel für Scheidemünzen speciell hat der Nickelindustrie einen bedeutenden Aufschwung gegeben. Nur wenig Gegenstände werden ganz aus Nickel gefertigt, es mögen erwähnt werden nicht rostende Magnetnadeln für Compasse, feiner Bortendraht und andere Luxusgegenstände wie Essgeschirre, Beschläge an Pferdegeschirren, dann medicinische Instrumente, Laboratoriumsgeräthschaften u. drgl.; dagegen findet das Metall gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung zur galvani-

schen Vernickelung und zur Plattirung. Für ersteren Zweck werden gegossene Nickelanoden zum Einhängen in die Bäder hergestellt; für letzteren geschmiedete oder gewalzte Plattinen zum Aufschweissen auf Eisen oder Stahl. Mit galvanischer Vernickelung wird allerlei Geräthe (meist aus Eisen, aber auch aus anderen Metallen oder Legirungen) versehen: Oefen, Maschinentheile, Verzierungen u. s. w. Aus nickelplattirtem Bleche werden hauptsächlich Kochgeschirre gemacht. Gegenwärtig wird in den Ver. Staaten v. N.-A., in Deutschland u. s. w. viel Nickel in Legirung mit Stahl hauptsächlich zu Panzerplatten verbraucht.

Kobalt fand bisher als Metall nur eine ganz beschränkte Anwendung. Neuerdings dient es in gleicher Weise wie Nickel zum Verkobalten von Eisen und anderen Metallen auf galvanischem Wege und zum Plattiren von Eisen und Stahl. Kohlenstoffhaltiges Kobalt ist ebensowenig härtbar wie Nickel; das reine Kobalt für sich eignet sich aber wegen seiner natürlichen Härte und seiner Beständigkeit gegen organische Säuren vorzüglich zu Schneideinstrumenten für gewisse Zwecke, z. B. Obstmesser. Im Uebrigen hat das Kobalt in seinen Verbindungen schon seit langer Zeit eine ausgedehnte Anwendung gefunden vorzüglich zu Druck- und Oelfarben und zu Farben für Glas- und Porcellanmalerei. Das wichtigste Kobaltpräparat ist die Smalte, welche als blaue Farbe in der Glas- und Thonwaarenfabrikation, zu Glasuren und Emaillen, zum Bläuen der Wäsche und des Papiers etc. gebraucht wird. Aehnlichen Zwecken dient das sogenannte künstliche Ultramarin (Thenards Blau), welches durch Glühen eines Gemenges von reiner Thonerde mit frisch gefälltem Kobaltphosphat oder Arseniat hergestellt wird. Mit Zinn- und Zinkoxyd geben Kobaltsalze grüne Farben (Rinmanns Grün; grüner Zinnober); ausserdem sind noch Kobaltbronce, Kobaltgelb (indisch Gelb), Kobaltroth u. a. in Gebrauch.

Kupfer.

Geschichtliches. Das Kupfer gehört zu denjenigen Metallen, welche den Menschen am frühesten bekannt wurden. Während Gold und Silber vorwiegend zu Prunk und Schmuck dienten, fertigte man aus Kupfer Waffen und Werkzeuge an, welchen man bald durch Legirung mit Zinn (Bronce) eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit zu geben lernte (vrgl. Eisen). Die Kunst, das Kupfer aus seinen Erzen abzuscheiden und zu verarbeiten, stammt wohl aus Asien und verbreitete sich über Aegypten, sowie über Süd- und Mitteleuropa, während den Völkern Nordeuropas die Erzeugnisse dieser Industrie nur auf dem Handelswege zugeführt wurden.

In den ältesten Zeiten trieben die Tschuden am Altai in Innerasien (später auch am Ural) Kupferbergbau, schmolzen das Erz in grossen Töpfen aus und verarbeiteten das Metall zu Waffen, Werkzeugen, Schmuck und Gefässen. Die tschudischen Broncen enthalten 7—27 Proc. Zinn, welches wahrscheinlich aus Ostasien stammt. Zu Herodots Zeiten bestand ein schwunghafter Handel der Griechen mit den Tschuden. Als diese später von den Tataren vertrieben wurden, blieben ihre Baue am Altai bis 1573 n. Chr. G. verlassen, um welche Zeit die Russen anfingen sie wieder aufzunehmen. Die Aegypter fertigten früh Waffen und Geräthe aus dem Kupfer ihrer Gruben auf der Halbinsel Sinai, in Aethiopien und Elephantine an, und es ist höchst wahrscheinlich, dass sie schon unter der sechsten Dynastie etwa 2000 Jahre v. Chr. G. dieses Metall zu giessen verstanden. Babylonier, Assyrer und andere asiatische Völker bedienten sich ebenso wie die Griechen der homerischen Zeit kupferner Waffen und Rüstungen. Homer erwähnt auch Schwellen, Pfosten, Thore, Beile, Speichen und andere Dinge von Erz.

Die Phöniker waren sehr geschickt in der Verarbeitung des Kupfers und der Bronce, wie schon daraus hervorgeht, dass ihre Werkmeister zum Bau des Tempels Salomonis die mächtigen Säulen von Erz und das eherne Meer lieferten: sie trieben auch mit den Erzeugnissen ihrer Industrie und Kunst einen lebhaften Handel, der sie bis nach Britannien führte, von wo sie Zinn zur Anfertigung der Bronce zurückbrachten.

In der Blüthezeit Griechenlands und Roms wurde das Kupfer in ausgedehntem Maasse zu Kunstwerken, besonders Bildsäulen verwendet. Der Gebrauch zu Waffen und Werkzeugen tritt zurück, besonders bei den Römern, und an seine Stelle tritt das bereits zur Zeit der Erbauung Roms allgemein bekannte Eisen. Die Kupfermünzen bei den Römern wurden anfangs nur gegossen, seit Servius Tullius auch geprägt. Der römische Bergbau blühte seit den punischen Kriegen auf, und allmählig mit der Ausdehnung ihres Reiches kamen fast sämmtliche Kupferminen der Welt in Besitz der Römer, welche dieselben unter den Kaisern nur auf Staatskosten durch Sklaven und Verbrecher abbauen liessen.

Die wichtigeren der im Alterthum ausgebeuteten Gruben von Kupfererzen ausser den bereits genannten befanden sich in Asien: auf der Insel Cypern (von wo der Name χαλκὸς κύπριος, aes cyprium, Kupfer herrührt), in Armenien, Bithynien, Phönikien, am Libanon; in Nordafrika: in Mauretanien und Berenike; in Europa: zu Chalkis auf Euböa, in Thrakien, Spanien, Kalabrien, im nördlichen Italien, im Wallis, bei Lyon, in Germanien, in Dacien.

Die Art und Weise, das Kupfer aus den geschwefelten Erzen zu gewinnen, zeigt bei den Römern (und den übrigen Kulturvölkern des Alterthums) bereits die Grundzüge des noch heute üblichen Verfahrens. Die Erze wurden gepocht, durch Aufbereiten (Schlemmen) koncentrirt, in Haufen oder Stadeln stark abgeröstet und dann in Herd- oder niedrigen Schachtöfen unter Einwirkung von Blasebälgen, die durch Sklaven getrieben waren, verschmolzen. Ein zu Arles gefundener römischer

Schmelzofen hatte oben 7,5 mit 3,5 Fuss Durchmesser und 10 Fuss Höhe; seine 5 Zoll starken Wände bestanden aus einem Cement, der aus gleichen Theilen Ziegelmehl und feuerfestem Thon zusammengesetzt war. Am Boden befand sich eine grosse Öffnung, aus der die geschmolzenen Massen gleichzeitig in einen Vortiegel ablaufen konnten.

Bei solchem Betriebe pflegte die Schlacke schlecht geschmolzen und sehr kupferreich zu sein. Der Stein wurde wieder mit dem Erze behandelt. Das erhaltene Schwarzkupfer (aes nigrum) war unrein und spröde; durch Garmachen erzielte man ein Rohkupfer (aes caldarium), welches in Scheiben abgerissen wurde, sich zum Giessen eignete und wahrscheinlich durch weitere Behandlung ein dehn- und hämmerbares Stangenkupfer (aes regulare).

Mit dem dritten Jahrhundert n. Chr. G. tritt der Verfall ein und nach der Völkerwanderung im fünften Jahrhundert hört der Bergbau fast ganz auf, um später im Mittelalter nach und nach wieder in's Leben gerufen zu werden (vrgl. Silber). Aus dem Werke von Agricola: „De re metallica" erfahren wir, dass im sechzehnten Jahrhundert die Verhüttung von Kupfererzen in Schacht- und Herdöfen — abgesehen von mannigfachen Vervollkommnungen im Einzelnen — dieselbe war wie heutzutage. Mit Beginn des achtzehnten Jahrhunderts fangen die Engländer an, mit Einführung der Flammöfen eine neue Arbeitsmethode auszubilden. In diesem Jahrhundert tritt dann noch die Verhüttung von Kupfererzen und Kupferhüttenprodukten auf nassem Wege hinzu (theils zur Gewinnung des Kupfers, theils zur Entsilberung desselben), nachdem man zu Schmöllnitz in Ungarn bereits am Ende des fünfzehnten Jahrhunderts aus den natürlichen Cementwässern durch Eisen Kupfer ausgefällt hatte. Eine Errungenschaft der letzten Jahrzehnte endlich ist die elektrolytische Reinigung des Kupfers, seine elektrolytische Gewinnung aus den Erzen und das Bessemern der Kupfersteine. Diese neueren Processe finden in der Einleitung und im Texte eingehende Behandlung.

Eigenschaften. Kupfer (Cu. A.G. 63,18) hat nach Hampe ein V.G. von 8,944. Es krystallisirt regulär, schmilzt bei 1200° und erscheint im flüssigen Zustande meergrün. Vor dem Schmelzen wird es spröde, ist in hoher Hitze flüchtig und verbrennt mit grüner Farbe. Seine specif. Wärme beträgt 0,09483 und seine Verbrennungswärme 321 Calorien. Das Kupfer besitzt eine eigenthümliche hellrothgelbe Farbe; es ist glänzend und in hohem Grade politurfähig. Auf dem Bruch erscheint das gegossene Kupfer feinkörnig bis feinzackig, das gewalzte oder geschmiedete sehnig mit seidenartigem Glanze. Das Kupfer ist härter wie das Gold, aber viel weicher als Eisen; nach der gewöhnlichen Skala ist die Härte etwa 3—4. Durch Hämmern und Walzen in kaltem Zustande nimmt dieselbe bedeutend zu; beim Erhitzen auf 200—300° kehrt aber die frühere Geschmeidigkeit zurück. Reines Kupfer ist sehr dehnbar. Es lässt sich nur schwierig schweissen. Sein an und für sich starker Klang wird durch Zinnzusatz noch erhöht. Es ist ein vorzüglicher Elektricitätsleiter; aber gerade diese Eigenschaft wird schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen stark beeinträchtigt. Wenn die Leitungsfähigkeit von reinem Silber gleich 100 gesetzt wird, so steigt die von chemisch reinem Kupfer bis 97.

An trockener Luft ist das Kupfer unveränderlich; in feuchter, Kohlensäure haltender Luft überzieht es sich allmählig mit einer, aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd bestehenden Patina (fälschlich auch Grünspan genannt, welcher essigsaures Kupferoxyd ist). An der Luft erhitzt, läuft die Oberfläche zunächst in Regenbogenfarben an, dann bildet sich grauschwarzer Glühspan (Kupferasche, Kupferhammerschlag, Kupfersinter genannt), der Hauptsache nach aus Kupferoxydul bestehend, welches in der Rothglut in Kupferoxyd übergeht, aber beim Schmelzpunkt des Kupfers wieder Sauerstoff verliert. Von diesen beiden Oxyden des Kupfers ist das Oxydul (Cu_2O) roth, in dünnen Blättchen rubinroth durchscheinend, das Oxyd (CuO) schwarz von Farbe. Letzteres ist die Basis der gewöhnlichen Kupfersalze. Geschmolzenes Kupfer bildet an der Oberfläche, wenn es der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt ist, Kupferoxydul, welches in beträchtlicher Menge (bis 17 Proc. beobachtet) von dem Metalle aufgenommen wird. Dieses Verhalten ist für die Raffination des Kupfers von grosser Bedeutung, indem das Kupferoxydul den Sauerstoff zur Oxydation der fremden, verunreinigenden Metalle ins Innere trägt (vrgl. Raffination des Kupfers). Das hochrothe Aussehen des übergaren Kupfers rührt von dem darin enthaltenen Kupferoxydul her.

Dem Oxyd und Oxydul entsprechen zwei Schweflungsstufen. Schwefel-

kupfer (CuS) fällt aus der Lösung von Kupferoxydsalzen: es ist schwarz und zersetzt sich beim Erhitzen in Schwefel- und Halbschwefelkupfer. Diese Verbindung, von ausserordentlicher Beständigkeit (entsprechend der grossen Verwandtschaft zwischen Kupfer und Schwefel), ist ein Bestandteil der meisten geschwefelten Kupfererze und aller Kupfersteine. Halbschwefelkupfer wird in der Glühhitze von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohle kaum verändert; von Wasserdampf wird es in der Rothglut nur schwach, in der Weissglut energisch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure zersetzt. Bei der Hitze des schmelzenden Kupfers treten zwischen Halbschwefelkupfer und den Oxyden des Kupfers folgende Reaktionen ein:

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 3\,CuO = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2 \text{ etc.}$$

In reinem, luftfreiem Wasser (auch unter Kalkwasser) bleibt das Kupfer blank; in Säuren, in der Lösung der Alkalien und mancher Salze, wie Chlornatrium, dagegen oxydirt sich das Kupfer allmählig und geht in Lösung. Nur Salpetersäure löst es rasch. Das Verhalten des Kupfers gegen Salzlösungen ist von Bedeutung für die Haltbarkeit der Kupferbeschläge von Seeschiffen, die je nach Art und Menge der Verunreinigungen, der Dichtigkeit und anderer Momente oft sehr rasch durch Korrosion zerstört werden. Man hat versucht, diesem unliebsamen Vorgang dadurch zu begegnen, dass man die Kupferplatten mit elektropositiven Metallen (Zink, Eisen) in Berührung brachte und dadurch elektronegativ erregte.

Wenn Halbschwefelkupfer bei Luftzutritt geröstet wird, so entsteht Kupferoxyd, schweflige Säure, welche entweicht, und Schwefelsäure, die sich mit einem Theil des ersteren zu schwefelsaurem Kupferoxyd, dem wichtigsten Kupfersalze verbindet (Kupfervitriol; krystallisirt $CuSO_4 + 5\,H_2O$). Das blaue Salz löst sich in 4 Theilen Wasser, verliert beim Erwärmen das Krystallwasser, wobei es weiss wird, und zersetzt sich beim Glühen in Kupferoxyd und Schwefelsäureanhydrid. Beim Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure entsteht Kupferchlorid ($CuCl_2$); durch Reduktion desselben oder beim Lösen von Kupferoxydul Kupferchlorür ($CuCl$). Das erstere von grüner Farbe und in Wasser leicht löslich, bildet sich bei der chlorirenden Röstung; das letztere ist farblos, löst sich in kochsalzhaltigem Wasser und spielt eine bedeutende Rolle bei der Extraktion des Silbers, besonders bei der Amalgamation. Das unterschwefligsaure Kupferoxyd (CuS_2O_3) findet als Doppelsalz mit unterschwefligsaurem Natron zur Auslaugung von rohen und gerösteten goldhaltigen Silbererzen Verwendung.

Das Kupfer nimmt keinen Kohlenstoff auf, dagegen verbindet es sich leicht mit Phosphor und Silicium. Die Legirungen des Kupfers sind von höchster Bedeutung (vrgl. Legirungen). Die Absorption von Gasen durch das Kupfer und der Einfluss der fremden Beimengungen auf dasselbe finden sich unter „Raffination im Flammofen“ und „Eigenschaften der Raffinadkupfer“ eingehend erörtert.

Kupfererze und Vorkommen derselben. Die Erze des Kupfers kommen in den älteren Gebirgsformationen von den krystallinischen Schiefern bis zum Buntsandstein, selten in jüngeren vor und finden sich als Imprägnationen, auf Gängen, Lagern, in Stöcken meist mit anderen Erzen gemischt. Die geschwefelten Erze sind bei weitem am häufigsten. In den oberen Partien der Gänge und Stöcke haben sie fast stets durch Zersetzungsprozesse eine Umwandlung in oxydische Erze durchgemacht; auch finden sich solche auf sekundärer Lagerstätte.

Als Hauptfundstätten und Hauptpunkte der Kupferproduktion sind zu nennen: in Deutschland: Sangerhausen und Eisleben im Mansfeld'schen, das Siegerland, Obermarsberg in Westfalen, Richelsdorf in Hessen, Rheinbreitenbach am Rhein, Sachsen, der Harz; in Russland: Ural, Altai und Transkaukasien; Ungarn: Kremnitz, Schmöllnitz, Kapnikbánya; Oesterreich: Böhmen, Kärnthen, Banat; Schweden: Falun und Garpenberg; Norwegen: Röraas, Kaafjord, Reipas; Grossbritannien: Cornwallis, Wales (Anglesea), Devonshire, Wicklow; Spanien: die Provinz Huelva; Amerika: Lager am Obernsee, viele Staaten in Nordamerika wie Arizona, Montana, Utah, Colorado, Neu-Mexiko, Canada etc., Mexiko, Kuba, Chile, Bolivia, Peru; Australien; Afrika: Cap der guten Hoffnung, Namaqualand; im übrigen Asien: Japan, Indien, China.

Die für den Hüttenmann wichtigen Kupfererze sind folgende:

Gediegen Kupfer. Regulär krystallisirt. Drahtförmig, in dendritischer Bildung, in Blechen, Körnern und Klumpen. Kommt in kleinen Mengen auf sehr

vielen Lagerstätten vor, ausgezeichnet aber am Ural und besonders, im älteren Silur, am Obernsee in Nordamerika, woselbst zusammenhängende Massen, bis zu 2000 ts schwer gefunden werden. In Chile bis über 80 Proc. im Quarzsand in Form von kleinen Körnern (Kupfersand, copper barilla). Das gediegene Kupfer ist ziemlich rein; oft ist gediegenes Silber mechanisch beigemengt.

Kupferkies. $CuFeS_2$ mit 34,57 Proc. Kupfer. Tetragonal krystallisirend, meist derb, messinggelb, oft bunt angelaufen. Der Kupferkies ist das verbreitetste Kupfererz, sehr häufig mit Eisenkies, Arsenkies u. a. Erzen vorkommend, oft Nickel, Silber und Kobalt haltend. Mansfeld, Harz (mit Bleiglanz und Blende), Erzgebirge, Atvidaberg, Fahlun, Röraas, Ungarn, Ural, Transkaukasien, Spanien, an vielen Orten in Nordamerika u. s. f.

Kupferglanz. Cu_2S mit 79,85 Proc. Kupfer. Rhombisch, meist derb, schwärzlich bleigrau, zuweilen blau angelaufen, sehr mild. Findet sich ziemlich verbreitet auf Gängen und Lagerstätten zu Freiberg, im Mansfeld'schen, Siegen, Obermarsberg, Chile, Bolivia, Canada.

Buntkupfererz. Cu_3FeS_3 mit 55,6 Proc. Kupfer. Regulär, meist derb, tombackbraun, bunt anlaufend. Immer von den vorigen begleitet. Freiberg, im Mansfeld'schen, Canada etc.

Fahlerz regulär und zwar tetraëdrisch-hemiëdrisch krystallisirend, meist derb, stahlgrau bis eisenschwarz. Die Fahlerze sind isomorphe Mischungen nach dem Typus: $R^{I}_{8}Q_2S_7 + R^{II}_{4}Q_2S_7$ wo R^{I} durch Ag und Cu, R^{II} durch Fe, Zn auch Hg Q durch Sb und As vertreten ist. Kupfer ist in allen Fahlerzen das am regelmässigsten vorkommende elektropositive Metall. Antimonfahlerze, die dunkleren Varietäten, enthalten häufig viel Silber, gegen welches dann das Kupfer bis auf 15 Proc. zurücktritt; in den Arsenfahlerzen, den lichteren Varietäten, und den Antimon-Arsen-Fahlerzen findet sich wenig Silber, dagegen steigt der Kupfergehalt bis auf 48 Proc. Sachsen, Harz, Ungarn, Tyrol, Toskana.

Unter den Zersetzungsprodukten und den Kupfererzen auf sekundärer Lagerstätte sind mehr oder weniger von Bedeutung:

Malachit. Basisches Kupfercarbonat: $CuCO_3 + H_2CuO_2$ mit 71,95 Proc. Kupferoxyd; monoklin, smaragd- bis spangrün; nadel- und haarförmig, schuppig, in traubigen, stalaktitischen Aggregaten von kammschaliger und radialfaseriger Struktur, auch derb. Der schönste glaskopfartige findet sich am Ural, sonst sehr verbreitet z. B. im Siegerland, Kärnthen, Banat, Altai, Australien, Nordamerika.

Kupferlasur. Ebenfalls basisches Kupfercarbonat: $2CuCO_3 + H_2CuO_2$ mit 69.21 Proc. Kupferoxyd. Monoklin, lasurblau, in ähnlichen Gestalten wie Malachit und meist mit ihm zusammen auftretend. In Chessy bei Lyon fand er sich früher in verhüttbarer Menge, Pensylvanien, Burra-Burra bei Adelaide in Australien.

Kieselkupfer. (Kieselmalachit, Kupfergrün). $(CuH_4)\,SiO_6$ mit 45,27 Proc. Kupferoxyd; spangrün, traubig, nierenförmig derb. Häufiger Begleiter des Malachit. Bogoslowsk am Ural, Chile. Verwandt ist der rhomboëdrisch krystallisirende Dioptas (H_2CuSiO_3) mit 50.44 Proc. Kupferoxyd, der sich auch am Altai und zu Copiapo in Südamerika findet.

Athakamit. $CuCl_2 + 3\,(H_2CuO_2)$ mit 59,45 Proc. Kupfer; rhombisch, lauch- bis smaragdgrün. In grösserer Menge in Südamerika in Peru, Chile, Bolivia, auch in der Burra-Burragrube in Australien.

Rothkupfererz. Cu_2O mit 88.8 Proc. Kupfer; regulär, cochenillroth. Chessy bei Lyon, Ural, Altai, Damaraland in Afrika, grössere Mengen in Südaustralien in der Burra-Burragrube. Varietäten: Kupferbüthe und Ziegelerz, letzteres Gemenge von Kupferoxydul mit Eisenoxydhydrat.

Kupferschwärze. Selten rein als Tenorit CuO, meist mit Mangan und Eisenoxyden gemischt, am Harz, Freiberg, Siegen, Obernsee und Burra-Burragrube.

Kupfervitriol. $CuSO_4 + 5H_2O$: In den natürlichen Cementwässern.

Von untergeordneter Bedeutung sind: Covellin (Kupferindig) CuS; Bournonit, $CuPbSbS_3$; Enargit Cu_3AsS_4; Selenkupfer, Kupfersilberglanz und die verschiedenen Kupferphosphate und Arseniate.

Kupferproben. Für Kupfererze und Hüttenprodukte sind zahlreiche Proben auf trockenem und nassem Wege ausgebildet, von denen die einzelnen je nach dem Gehalt der Erze, ihren Verunreinigungen und ihrer Bergart zu wählen sind. Die trockenen Proben sind ungenau und um so ungenauer, je ärmer die zu untersuchenden Substanzen sind; sie werden bei weitem von den neueren nassen

Proben, welche sich meist auf exakte analytische Methoden stützen, übertroffen und sind vielfach durch diese verdrängt worden. Dass die trockenen Proben trotzdem noch an vielen Orten in Uebung sind, erklärt sich theils aus ihrer geschichtlichen Entstehung, theils daraus, dass sie in grösserer Anzahl zu gleicher Zeit und rascher durchgeführt werden können, was für die Betriebskontrolle von Wichtigkeit ist, und dass ihre relativen Resultate den Praktikern genügende Anhaltspunkte bieten.

A. Proben auf trockenem Wege. Diese eignen sich hauptsächlich für kupferreiche Erze und Hüttenprodukte und ahmen im Allgemeinen die Processe der Kupfergewinnung im Kleinen nach.

a. Die deutsche Kupferprobe. Bei der deutschen Kupferprobe bestehen die Operationen, um geschwefelte Produkte (Erze, Stein) zu prüfen, in vollständigem Abrösten des Probematerials, Schmelzen auf Schwarzkupfer und Garmachen des letzteren; bei Untersuchung von oxydischen Kupfererzen und von Schwarzkupfer vereinfacht sich die Probe entsprechend und bei manchen ärmeren Produkten nimmt man zuerst eine Koncentration des Kupfers in einem Rohstein vor. Die Proben werden in der Muffel vorgenommen. Zum Abrösten des zerkleinerten, mit Holzkohle oder Graphit gemengten Materials dienen thönerne Röstscherben. Je mehr die Probe durch einen Gehalt an Arsen, Antimon oder Blei zum Sintern geneigt ist, desto gelinder muss man im Anfange rösten und desto häufiger muss während des Röstprocesses die Probe aufgerieben werden. Nach vollständiger Entfernung des Schwefels (Todtrösten) wird ein reducirend solvirendes Schmelzen in einer Tute unter Zusatz von schwarzem Fluss, Mehl, Soda, Borax, Glas vorgenommen (Schwarzmachen), wobei häufig als Ansammlungsmittel Bleiglätte oder metallisches Arsen bezw. Antimon dienen. Das Garmachen des Schwarzkupfers, wobei die Unreinigkeiten desselben verschlackt werden, geschieht entweder mit Blei auf der Capelle, indem mit reinem Kupfer unter denselben Verhältnissen eine Gegenprobe gemacht wird, um die Menge des durch Blei verschlackten Kupfers festzustellen, oder in starker Hitze mit Borax auf dem Scherben, bis der Kupferkönig eine meergrüne Farbe zeigt. Nach dem Erkalten muss der Kupferkönig von reiner Kupferfarbe und vollkommen duktil sein.

b. Die englische oder cornische Kupferprobe unterscheidet sich von der deutschen hauptsächlich dadurch, dass die Ansammlung des Kupfers in einen Stein (das Rohsteinschmelzen) zur Regel wird. Die vorausgehende Röstung des Erzes bezweckt deshalb auch, nur einen Theil des Schwefels auszutreiben und wird häufig durch Zusatz von Salpeter beim nachfolgenden Rohsteinschmelzen ganz umgangen. Der Rohstein wird geröstet auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses gar gemacht. Sämmtliche Operationen werden in einem Windofen vorgenommen und man benutzt, wenn möglich, zu allen denselben Tiegel. Eine Eigenthümlichkeit des cornischen Verfahrens ist die Schmelzung der Gar- und Schwarzkupferschlacken mit reducirend solvirenden Zuschlägen, um die geringen Mengen des verschlackten Kupfers zu gewinnen und mit in Rechnung zu ziehen.

Eisen, der ständige Begleiter der geschwefelten Kupfererze und ebenso Zinn und Zink oxydiren sich beim Rösten und gehen beim Schmelzen leicht in die Schlacke, nicht so das Blei, welches auch nach längerer Röstung noch im Stein sich sammelt; man kann es aber durch Zusatz von etwas Eisen nach dem Einschmelzen präcipitiren. Bei Arsen- und Antimongehalt der Erze (Fahlerze) ist mit Vorsicht, aber wiederholt, abzurösten, bis der grössere Theil dieser Körper ausgetrieben ist; im Falle dann nach der Röstung Eisen und Schwefel fehlen, müssen dieselben vor der Schmelzung auf Rohstein zugesetzt werden. Für Legierungen des Kupfers, mit Ausnahme von Schwarzkupfer, sowie für nickelhaltige Erze eignet sich nur der nasse Weg.

Betreffs der Genauigkeit der vorstehenden Kupferprobe theilt Percy mit, dass bei einer Reihe von 17 Proben der verschiedensten Herkunft auf dem nassen Wege durchschnittlich 1,82 Proc. (0.35—5.41 Proc.) mehr gefunden wurden, als auf dem trockenen, oder auf 100 Theile Kupfer berechnet durchschnittlich 8.72 Proc. Am Obernsee bringt man es bei dem gleichmässigen, leichter zu behandelnden Material der schwefelfreien, gediegenes Kupfer führenden Erze zu einer Genauigkeit von ein bis zwei Hundertstel Procent.

B. Die Proben auf nassem Wege zerfallen in drei Gruppen: gewichtsanalytische, volumetrische und colorimetrische und sind wegen ihrer genaueren Resultate mehr zu empfehlen als jene auf trockenem Wege.

1. Gewichtsanalytische Proben.

a. Die schwedische Kupferprobe. Unter den gewichtsanalytischen Proben ist die (von Kerl) modificirte schwedische Kupferprobe auf dem Harz.

in Schweden und an vielen Orten in Ausübung. Die zerkleinerten Erze oder Hüttenprodukte werden mit starker Salpetersäure (bezw. Königswasser) und etwas Schwefelsäure zersetzt und die erstere durch Abdampfen zur Trockne entfernt. Nach dem Auskochen mit Wasser fällt man aus der abfiltrirten, etwas verdünnten, mässig sauren Lösung das Kupfer durch Zink oder Eisen als Cementkupfer. Als solches wird es auch nach dem Trocknen gewogen; bisweilen führt man es auch durch Glühen in Kupferoxyd über.

Die schwedische Probe hat eine ziemlich allgemeine Anwendbarkeit speciell auch für kupferarme Schlacken, Cementwässer etc., und gibt befriedigende Resultate. Ein Gehalt von Eisen, Mangan, Zink beeinträchtigt die Probe in keiner Weise; ebensowenig Nickel, wenn Eisen statt Zink zur Kupferfällung angewandt wird. Silber lässt sich bei der Lösung (als $AgCl$) entfernen, ebenso zum Theil Blei (als $PbSO_4$), Antimon (als Sb_2O_3) und Zinn (als SnO_2). Ein Gehalt an Quecksilber kann aus dem Cementkupfer durch Glühen im Wasserstoffstrome ausgetrieben werden. Arsen geht mit in Lösung. Es fällt, wie auch Antimon und Blei, nach der Ausscheidung des Kupfers nieder, wobei die beiden ersteren die rothe Farbe des Kupfers schwärzen. Die Fällung ist deshalb an diesem Punkte zu beendigen. Arsen lässt sich durch scharfes Rösten oder durch Digestion mit Schwefelnatrium beseitigen, doch ist in diesem Falle, da die Probe dadurch komplicirter wird, die folgende vorzuziehen.

b. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür ist genau und bei reichen wie bei armen Substanzen und von allgemeinster Anwendbarkeit. Die Ausführung der Probe geschieht ganz nach den Regeln der analytischen Chemie: Fällen des Kupfers aus der wie oben bereiteten Lösung durch Schwefelwasserstoff und Ueberführen des abfiltrirten und getrockneten Niederschlages mittelst Glühens im Wasserstoffstrome in Halbschwefelkupfer (Cu_2S). Schwefelreiche Erze werden der leichteren und vollständigen Zersetzbarkeit halber etwas abgeröstet, sowie arme Erze und Schlacken durch Schmelzen mit Soda oder Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Eisen, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt üben gar keinen Einfluss aus; Quecksilber und Arsen verflüchten sich beim Glühen des Kupfersulfürs. Antimon und Zinn gehen nur theilweise in Lösung und lassen sich — wie auch Arsen — durch Digestion des Schwefelkupferniederschlages mit Schwefelnatrium ausziehen.

Wismuth bleibt bei dieser wie bei der vorhergehenden und bei der nachfolgenden Probe beim Kupfer. Wo man es mit nennenswerthen Mengen dieses Körpers zu thun hat, ist die Titration mit Cyankalium anzuempfehlen.

c. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers. Zufolge eines Preisausschreibens von Seiten der Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direktion ist daselbst und an anderen Orten statt der schwedischen Kupferprobe eine von Luckow angegebene elektrolytische Ausfällung des Kupfers (Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salw. **1869**, 341; **1872**, 41) in Aufnahme gekommen.

Die Aufschliessung des Probegutes wird ebenso bewirkt wie bei der schwedischen Kupferprobe; nach dem Abrauchen der Salpetersäure nimmt man aber den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure (sp. Gew. 1,2) auf, fügt einige Tropfen koncentrirte Weinsäurelösung hinzu und schlägt das Kupfer, ohne zu filtriren, durch den galvanischen Strom einer sehr konstanten Meidinger Batterie von 4—6 Elementen auf einen in die Lösung eingehängten Platinkonus (oder auf eine Platinspirale) nieder, auf dem es nach dem Trocknen sofort gewogen wird. Die Ausfällung des Kupfers geschieht über Nacht und die Resultate sind sehr genau. Das Verhalten der begleitenden Metalle ist das nämliche, wie bei der Anwendung von Eisen zum Ausfällen, mit dem Unterschiede, dass Blei und Mangan, sowie ein Theil des etwa vorhandenen Silbers sich als Superoxyd auf der positiven Elektrode abscheiden.

2. Volumetrische Proben. Von den zahlreichen vorgeschlagenen mögen hier nur fünf Erwähnung finden. Dieselben sind, ohne dass die Genauigkeit darunter leidet, meist schneller auszuführen als die gewichtsanalytischen.

a. Titriren mit Cyankalium. Diese vielfach auf Hüttenwerken angewandte Methode ist von Parkes 1851 angegeben worden und besteht in der Titrirung einer mit Ammoniak übersättigten Kupferlösung mit Cyankalium, wobei unter Bildung von Kupfercyanür-Cyankalium als Endreaktion eine völlige Entfärbung der ursprünglich tiefblauen Lösung eintritt. Da sich die Nothwendigkeit eines gleichmässigen Gehaltes der Lösungen sowohl an freiem wie an salpetersaurem Ammoniak als Bedingung für gleichmässige Resultate ergeben hat, so wird am besten das Kupfer aus der ursprünglichen Lösung metallisch ausgefällt und mit abgemessenen Mengen Salpetersäure und Ammoniak gelöst und übersättigt.

Von Metallen dürfen solche, deren Salze in Ammoniak löslich sind, also Nickel, Kobalt, Silber, Zink, Mangan nicht zugegen sein; dagegen schadet die Anwesenheit von Wismuth. Blei, Zinn nicht. Bei Gegenwart von viel Eisen muss das beim Zusatz von Ammoniak ausgeschiedene Eisenoxyd, weil es beharrlich Kupfer zurückbehält, nochmals gelöst und die Fällung wiederholt werden. Arsen bildet in grösseren Mengen, neben Eisen vorhanden, arsensaures Eisenoxyd, welches in Ammoniak mit brauner Farbe löslich ist. Durch Zusatz von etwas schwefelsaurer Magnesia lässt sich das Arsen als arsensaure Ammonikmagnesia abscheiden. Auch die Gegenwart von Antimon führt nach Peters zu unrichtigen (zu hohen) Resultaten. Von diesem und anderen liegen eingehende Untersuchungen über den Einfluss der verschiedenen Körper auf die Bestimmung des Kupfers nach der Cyankaliumprobe vor. (B.H.Z. **1884**, 200; **1885**, 366; **1886**, 53 u. 454.)

b. Titriren mit Schwefelnatrium. Diese von Pelouze herrührende Probe beruht auf der Thatsache, dass das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium vor den begleitenden Metallen, unter Entfärbung der Flüssigkeit als Reaktionsende, ausgeschieden wird. Die Titration geschieht in der Wärme bei 60 bis 80° C., wo sich ein Oxysulfuret von konstanter Zusammensetzung ($5\,CuS + CuO$) bildet.

Die zu untersuchende Substanz wird in Königswasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wobei grössere Mengen von Eisen die Wiederholung der Fällung nöthig machen. Mohr giebt zur bequemeren Erkennung des Reaktionsendes eine Tüpfelprobe mit alkalischer Bleioxydlösung an.

Die Pelouze'sche Probe, auch jetzt noch auf einigen Hütten in Gebrauch, ist aber wegen der erforderlichen Erhitzung der Titrir- und der Unbeständigkeit der Titreflüssigkeit weniger zu empfehlen.

c. Titriren mit Zinnchlorür. Diese Methode ist von Weil angegeben und beruht auf der Reduktion des Kupferchlorides durch Zinnchlorür bei Siedehitze im Sinne der Gleichung:

$$2\,CuCl_2 + SnCl_2 = CuCl + SnCl_4,$$

wobei unter Bildung von farblosem Kupferchlorür das Verschwinden der in der Wärme intensiv grünen Farbe zur Erkennung des Reaktionsendes genügt.

Von der Probesubstanz wird eine stark salzsaure oder schwefelsaure mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung hergestellt, und die Titrirung in der Siedehitze wegen der leichten Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs rasch zu Ende geführt. Bei Gegenwart von Eisen muss dieses entweder vorher abgeschieden oder dessen Menge — etwa durch Titration mit Chamäleon — ermittelt und so das Kupfer durch Differenz bestimmt werden. Die Salze von Nickel und Kobalt geben Färbungen, welche das Reaktionsende nicht erkennen lassen. Beide kann man durch Fällen des Kupfers (und Eisens) mittelst Bariumcarbonats, unter Zusatz von Salmiak, eliminiren. Arsensäure wirkt nicht störend, weil sie durch Zinnchlorid nicht reducirt wird.

d. Titriren mit Chamäleon. Diese Methode wird auf verschiedene Weise ausgeführt. Schwarz fällt aus der mit neutralem weinsauren Kali und überschüssiger Natronlauge versetzten Kupferlösung durch Milchzucker rothes Kupferoxydul und löst dasselbe nach der Isolirung in reiner, schwach chlorwasserstoffsaurer Eisenchloridlösung. Das zufolge der Gleichung:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + H_2O$$

entstehende Eisenchlorür wird mit Chamäleon titrimetrisch bestimmt und daraus der Kupfergehalt berechnet. 28 Th. Eisen zeigen 31,59 Th. Kupfer an.

Nach Fleitmann wird das Kupfer aus seiner von Arsen und Antimon freien Lösung durch Zink gefällt, in Eisenchlorid gelöst und das gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon titrirt, wobei 56 Th. Fe 31,59 Th. Cu anzeigen.

Enthält die Kupferlösung Salpetersäure oder durch Zink reducirbare Metalle, wie Blei und Wismuth, so scheidet man dieselben durch Uebersättigen mit Ammoniak als Oxyde ab und fällt das Kupfer aus der warmen ammoniakalischen Lösung durch Zink aus, worauf wie oben verfahren wird.

e. Die jodometrische Methode rührt von Haen her und lässt den Kupfergehalt durch Bestimmung des freien Jodes erkennen, welches sich bei der Versetzung der ziemlich koncentrirten (auf das Liter 5 g Cu), neutralen, schwefelsauren Lösung der Probesubstanz mit Essigsäure im grossen und Jodkaliumlösung im geringen Ueberschusse, unter Bildung von Kupferjodür, ausscheidet:

$$2\,CuO + 2\,KJ = Cu_2J + J + K_2O.$$

Die Menge des frei gewordenen Jods wird durch Titriren mit Natriumhyposulfitlösung ermittelt:

$$J + Na_2S_2O_3 = NaJ + NaS_4O_6,$$

wobei die Entfärbung von blauem Jodstärkekleister das Reaktionsende anzeigt. Alle Körper, ausser Kupfer, welche Jodkalium zersetzen, wie Chlor, Salpetersäure, Bleioxyd, Eisenoxyd, dürfen nicht zugegen sein. Diese Methode findet besonders in England bei Untersuchung von Kupferlegirungen vielfach Anwendung.

3. Colorimetrische Proben. Die Ermittlung des Kupfergehaltes geschieht nach diesen Methoden durch Vergleichung der Farbenintensität gleich dicker Schichten von ammoniakalischen Normallösungen von bekanntem Kupfergehalte und der ammoniakalischen Lösung der Probesubstanz von bekanntem Volumen.

Das Verfahren wurde zuerst von dem Engländer Keates für kupferarme Substanzen angewandt; später ist dasselbe auch für die Untersuchung reicherer Substanzen durchgebildet worden, ohne indessen für letztere gleichen Anklang zu finden.

Da die Lösungen einer kupferhaltigen Substanz in verschiedenen Säuren nach der Uebersättigung mit Ammoniak verschiedene Farbentöne aufweisen, die sich ausserdem bei verschiedenem Ammoniakgehalt und stärkerer Verdünnung etwas ändern, geht man durchweg von salpetersaurer Lösung aus und sorgt nach Möglichkeit dafür, dass immer gleiche Mengen von Ammoniak zugesetzt werden. Auch sind die Normallösungen, da sie nicht ganz konstant in der Färbung bleiben, von Zeit zu Zeit zu erneuern.

Zumeist wird die sogenannte Heine'sche Methode für Substanzen bis zu 1 Proc. Kupfergehalt angewandt. Die Probelösung wird mit den verschiedenen Normalflüssigkeiten auf weissem Grunde und direktem Lichte verglichen, und wenn sie mit keiner übereinstimmt, durch entsprechende Verdünnung in Einklang mit der nächst helleren gebracht, worauf aus dem Volumen und dem Gewicht des Probirguts der Kupfergehalt berechnet werden kann.

Die Flüssigkeiten dürfen nicht zu dunkel gefärbt sein, weil hierdurch die Beurtheilung der Farbenunterschiede unsicher wird. Desshalb haben Jacquelain und Hubert, um auch die Prüfung kupferreicherer Substanzen zu ermöglichen, eine Normalflüssigkeit (mit 0.5 g chemisch reinem Kupfer im Liter) eingeführt. Je nach der Reichhaltigkeit der Probe wählt man eine verschiedene Einwage und stellt so eine Lösung her, welche der Normalflüssigkeit nahe kommt. Die dunklere von beiden wird nun jedes Mal durch Verdünnung aliquoter Theile mit der anderen in Einklang gebracht und aus den Volumen der beiden der Kupfergehalt berechnet.

Während bei Substanzen unter 1 Proc. Kupfer die Genauigkeit bis zu 0,01 Proc. des Haltes geht und 0.05 Proc. noch mit Sicherheit zu ermitteln sind, steigt der Fehler bei 50procentigem Probegut bis zu 0,5 Procent.

Nickel, Kobalt und arsensaures Eisen geben gefärbte Lösungen, weshalb man zu ihrer Elimininirung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff oder Eisen ausfällt und von neuem in Lösung bringt. Bleireiche Substanzen: Bleiglätte, Blei etc. mit wenig Kupfer werden in Salpetersäure gelöst und die kupferhaltige Lösung erst dann mit Ammoniak behandelt, nachdem durch Eindampfen mit Schwefelsäure der grösste Theil des Bleis als unlösliches Bleisulfat abgeschieden ist. Falls ein bedeutenderer Eisen- oder Thonerdegehalt vorhanden, empfiehlt es sich, das Kupfer vorher durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung abzuscheiden und so die wiederholte Lösung und Fällung des Eisenoxyd- und Thonerdehydrats zu umgehen, um sie gänzlich vom Kupfer zu trennen. In Säuren unlösliche Substanzen, wie manche Schlacken, müssen durch Schmelzen mit Soda u. s. w. aufgeschlossen und die Lösungen behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft werden.

Die Gewinnung des Kupfers.

Die Methoden der Gewinnung des Kupfers sind sehr verschieden nach der Natur der Erze, indem dieselben sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege verarbeitet werden. Jener ist für reichere der gewöhnliche, dieser ist für ärmere Erze geeignet und ziemlich verbreitet. Besonders arme oxydische Erze — noch mit den erforderlichen Zuschlägen versehen — lassen sich nicht verschmelzen: es

würde wohl nur ein Schlackenschmelzen werden. Da sie wegen ihres geringen specifischen Gewichtes (mit Ausnahme von Rothkupfererz 2,3 bis 4,0 gegen Kalkspath und Quarz 2,5 bis 2,8) auch nicht durch Aufbereitung zu koncentriren sind, bleibt nur der nasse Weg übrig, wobei die Gangart gegen Säuren hinlänglich widerstandsfähig, d. h. nicht zu basisch sein muss. Geschwefelte Erze lassen sich leichter auf trockenem Wege verhütten, auch wenn sie arm sind, weil ein Stein (in Oesterreich Lech) entsteht, der neben anderen Schwefelmetallen (Fe, Zn etc.) unter Umständen nur 5 bis 6 Procent Kupfer enthalten kann. Die Verluste sind verhältnissmässig gering, wenn von diesem Stein auch etwas in die Schlacke geht. Arme geschwefelte Erze in quarziger Gangart werden indess besser auf nassem Wege verarbeitet, weil sie wegen ihrer Schwerschmelzigkeit viel Zuschläge und viel Brennmaterial erfordern. Selbst bei reicheren Erzen und bei Kupferhüttenprodukten wird wegen ihres Edelmetallgehaltes häufig der nasse Weg gewählt, weil das Kupfer sich so ganz anders wie das Blei verhält und keinen ähnlichen Process wie das Abtreiben zulässt.

Gewinnung des Kupfers auf trockenem Wege.

Allgemeines. Der trockene Weg der Kupferverhüttung ist der häufigere und wird in Herd-, Schacht- und Flammöfen ausgeführt. In Indien, Japan und anderen Ländern mit geringer Kulturentwicklung wird noch in offenen Herdöfen gearbeitet; in Kulturländern finden diese nur noch Anwendung zum Raffiniren gewisser Kupfersorten. Die Verhüttung von Erzen in Schachtöfen ist speziell in Deutschland (deutscher Kupferhüttenprocess), die in Flammöfen dagegen in England (englischer Kupferhüttenprocess) entwickelt worden. Letztere mag für reiche, unreine — antimon- und arsenhaltige — Erze einige Vortheile bieten; doch greift die Vereinigung beider Verfahren: des deutschen für den Anfang (das Steinschmelzen) und des englischen für das Ende (Koncentrationsschmelzen und Raffiniren) immer mehr um sich.

Sowohl oxydische wie geschwefelte Erze kommen zur Verhüttung. Die letzteren überwiegen jedoch bei weitem; auch kommen die oxydischen Erze selten frei von geschwefelten vor, in welchem Falle der Process lediglich auf diese zugeschnitten ist. Aus den oxydischen Erzen ist die Abscheidung des Kupfers sehr einfach, da sich Kupferoxyde leicht reduciren ($CuO + C = Cu + CO$; $Cu_2O + C = Cu_2 + CO$); allein fast ebenso leicht reduciren sich die begleitenden Metalle: Blei, Wismuth, Arsen, Antimon, wodurch das Kupfer sehr unrein ausfällt. Das Verhalten des Kupfers und seiner Begleiter schliesst eine direkte Trennung durch verschlackendes Schmelzen völlig aus. Es kann immer nur ein Zwischenprodukt: Rohkupfer oder Schwarzkupfer fallen. Die spätere Entfernung der Verunreinigungen aus demselben durch Raffinationsprocesse ist ausserordentlich schwierig, theilweise sogar unmöglich. Aus den geschwefelten Erzen ist die Gewinnung des Kupfers umständlicher; aber man gewinnt reineres Kupfer.

Geschwefelte Erze werden geröstet oder ungeröstet verschmolzen. Das Kupfer sammelt sich bei diesem Rohschmelzen als Halb-

schwefelkupfer mit anderen Schwefelmetallen in einem Zwischenprodukt, dem Rohstein an. Man hätte es ganz in der Hand, die Erze gleich so weit abzurösten, dass beim Schmelzen Schwarzkupfer resultirte; allein da dieses zu unrein werden würde und die Gefahr eines Verlustes an Kupfer durch Verschlackung droht, so richtet es der Hüttenmann absichtlich so ein, dass ein Stein fällt, dessen Unreinigkeiten durch theilweises Abrösten bei weiteren Schmelzungen verschlackt werden. Man hält es deshalb meist für vortheilhaft, einen kupferarmen Rohstein zu gewinnen, wie denn überhaupt das Rohschmelzen weniger die Anreicherung des Kupfers in Stein, als vielmehr seine Scheidung von der Bergart zum Zwecke hat, und häufig in der That nichts anderes ist, als eine Koncentrirung, eine Aufbereitung der Schwefelmetalle des Erzes auf feuerflüssigem Wege, um ein bequemes Ausgangsprodukt für die weiteren hüttenmännischen Operationen zu gewinnen.

Kupfersulfurete werden fast niemals wie Bleiglanz rein und unvermischt gefunden; meist sind sie mit viel Eisenkies und Schwefelverbindungen von Zink, Blei, Antimon, Arsen u. s. w. gemengt und mit kieseliger, kalkiger, thoniger Gang- und Bergart behaftet. Die Separation durch Aufbereitung ist nicht so weit zu treiben, wie beim Bleiglanz (spec. Gew. 7,3 bis 7,6), weil die specifischen Gewichte der Kupfersulfurete (4,1 bis 5,8) wesentlich geringer sind. Die beim Blei gebräuchliche Niederschlagsarbeit ist auf das Kupfer nicht anzuwenden, da das Kupfer unter den Schwermetallen die grösste Verwandtschaft zum Schwefel hat. Beim reducirenden Schmelzprocess wird das Kupfer leicht an Schwefel gebunden, und zwar bildet sich in hoher Temperatur das sehr beständige Halbschwefelkupfer (Cu_2S), denn dieses wird in der Glühhitze weder durch Wasserstoff, noch durch Kohlenoxydgas, noch auch durch Kohlenstoff nennenswerth verändert. Das Eisen — und andere Schwermetalle — ergreifen erst den Schwefel, wenn das Kupfer gesättigt ist, sonst gehen sie als Sauerstoffverbindungen in die Schlacke. Hieraus folgt die wichtige Regel, dass man das Kupfer nur dann vor der Verschlackung schützen kann, wenn nach dem Rösten des Erzes oder des Steins noch hinreichend Schwefel vorhanden ist, um das Kupfer vollständig zu binden.

Ebenso leicht wie sich das Kupfer bei reducirenden Schmelzprocessen an Schwefel bindet, lässt es sich durch oxydirende Röstprocesse von demselben trennen und in Kupfersulfat und weiterhin in Oxyd verwandeln, während es bei Schwefelblei und Schwefelzink sehr schwer ist, sie todt zu rösten. Am leichtesten zerlegt sich in der Hitze Eisensulfat, dann nach der Reihe Kupfersulfat, Silbersulfat, Zinksulfat, Nickelsulfat, Bleisulfat. Auf diese beiden Eigenschaften des Kupfers stützt sich seine allmählige Trennung von den begleitenden Metallen. Mit jeder neuen Schmelzung des Stein's, der eine Röstung vorausgeht, fällt ein an Kupfer reicherer und an Verunreinigungen ärmerer Spurstein oder Koncentrationsstein. Zuletzt wird dieser todtgeröstet und das Kupferoxyd mit Kohle zu Schwarzkupfer reducirt, welches dann durch den Raffinationsprocess in Garkupfer umzuwandeln ist.

I. Verhüttung der Kupfererze in Schachtöfen.

(Deutscher Process.)

In vorstehendem sind die generellen Grundzüge der Verarbeitung von Kupfererzen auf trockenem Wege entwickelt. Darnach zerfällt die Gewinnung von Kupferraffinad im Allgemeinen in folgende sieben Hauptoperationen:

1. Rösten der Erze.
2. Rohschmelzen.
3. Rösten des Rohsteins.
4. Koncentrationsschmelzen.
5. Todtrösten des Koncentrationssteins.
6. Schwarzkupferschmelzen.
7. Raffiniren.

Häufig sind alle diese Processe erforderlich; oft muss der Stein (Bleikupferstein) sogar mehrmals koncentrirt werden. Bei günstigeren Verhältnissen kann man unmittelbar den gerösteten Rohstein auf Schwarzkupfer durchsetzen. Doch auch beim Schwarzkupferschmelzen richtet man es so ein, dass noch etwas Stein, der Dünnstein (Oberlech) fällt, denn die Abröstung darf nicht zu weit getrieben werden, weil sonst viel Kupfer sich verschlacken würde.

Das Rösten der Erze. Die Röstoperationen sind sehr wichtig, weil davon das Ausbringen und die Reinheit des Kupfers abhängt. Der Zweck des oxydirenden Röstens ist einerseits flüchtige Substanzen: Schwefel, Arsen, Antimon, Bitumen, Wasser zu entfernen und andererseits einen Theil der geschwefelten Bestandtheile des Erzes zu oxydiren, damit dieselben nebst der Gangart beim Schmelzprocesse verschlackt werden. Wenn das Erz reich und rein genug ist, strebt man beim Rohschmelzen an, einen Stein von 20 bis 30, selbst von 40 Proc. zu erzielen. Bei unreinen Erzen arbeitet man zunächst auf einen armen Stein hin, besonders, wenn Antimon und Arsen vorhanden sind, damit dieselben bei wiederholten Röstungen und Schmelzungen des Steins Gelegenheit finden, sich zu verflüchtigen oder zu verschlacken. Die Röstung darf nicht bei zu hoher Temperatur durchgeführt werden wegen der Leichtflüssigkeit des Halbschwefelkupfers. Ferner sollen die Erze überall gleich stark geröstet sein. Zumeist genügt eine Röstung; nur bei kiesigen Erzen werden mehrere Feuer gegeben.

Das geröstete Erz enthält noch unzersetzte Sulfurete der vorhandenen Metalle, ferner deren Oxyde und Sulfate, und bei Anwesenheit von Arsen und Antimon, Arseniate und Antimoniate derselben, wobei antimonsaures Antimonoxyd nicht ausgeschlossen ist. Der Schwefel hat sich theils als schweflige Säure, theils als Schwefelsäure und Schwefel verflüchtigt, desgleichen Arsen und Antimon sowohl als Metalle wie als arsenige und antimonige Säure. Von den Sulfaten haben sich natürlich zumeist die am schwersten zersetzbaren erhalten, also die von Blei, Nickel, Zink, Silber. Kupfer ist grösstentheils in Oxyd, theilweise auch in Oxydul umgewandelt, von Eisen ist vielleicht noch etwas basisch schwefel-

saures Eisenoxyd, im übrigen Eisenoxydoxydul und hauptsächlich Eisenoxyd vorhanden.

Die Röstung der Kupfererze geschieht in freien Haufen, in Stadeln, in Schacht- und Flammöfen. Bei den ersteren entweichen die Röstprodukte in die freie Luft; doch ist häufig die Gewinnung von etwas Schwefel an der Oberfläche der Haufen möglich. (Vrgl. Unterharzer Bleihüttenprocess). Bei letzteren werden die Gase, wenn sie reich genug an schwefliger Säure sind, in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet.

Zur Röstung in Haufen werden die gröberen Stücke des Erzes auf eine Unterlage von Röstholz aufgestürzt und die Aussenseite mit Erzklein abgedeckt, worauf das Holz entzündet wird und den Schwefel in Brand setzt. Wenn genügend Schwefel vorhanden ist, um die Röstung zu Ende zu führen, so wird kein Brennmaterial weiter zwischen das Erz gegeben, es sei denn, dass eine Zerlegung von Zinksulfat oder antimon- und arsensauren Salzen beabsichtigt wird. Die Haufen werden zuweilen zum Schutz gegen den Regen überdacht.

Die Röstung in Haufen ist die unvollkommenste und dauert Wochen, ja Monate. Hierdurch wird der Vortheil, den man gegenüber der Ofenröstung durch Ersparung an Löhnen und Brennmaterial hat, bald aufgezehrt, denn es ist nöthig, eine Menge Erz in Arbeit zu haben; das Kupfer bleibt so viel länger im Process, was ein grösseres Betriebskapital bedingt. Die Anwendung der Haufenröstung geht deshalb gegenwärtig stark zurück und ist nur gerechtfertigt, wenn eine unvollkommene Röstung genügt, wie z. B. im Mansfeld'schen, wo der Hauptzweck ist, den Bitumengehalt der Erze zu beseitigen. An manchen Stellen findet man das Erz bei der Haufenröstung kaum verändert, an anderen dagegen gesintert oder gar zusammengeschmolzen, so dass häufig Sprengungen nöthig sind, um es zu zerkleinern.

Die Ungleichheit der Röstung in Haufen rührt grossentheils von der Einwirkung der Witterung her. Um dem zu entgehen, hat man die Haufen von drei oder vier Seiten mit Mauern umschlossen und ist so zur Röstung in Stadeln gekommen, ohne damit überall gute Erfahrungen gemacht zu haben. Stadeln werden für Stück- und auch für Schlicherz angewandt. Der steirische Röststadel z. B. stellt ein oblonges Viereck mit abgestumpften Ecken dar. Er ist gegen 17 m lang, 4,3 m breit und rundum von 2,5 m hohen starken Mauern umgeben. Am Fuss derselben gehen Luftkanäle durch, welche unter der Sohle mit senkrecht in das Erz eingesetzten Holzlutten in Verbindung stehen, um den Luftzutritt zu reguliren. Das Erz wird in ähnlicher Weise aufgestürzt wie bei den Haufen. In der Umfassungsmauer sind aussen zahlreiche Nischen (Schwefelkammern) ausgespart, welche mit Thüren verschlossen sind und je durch zwölf Kanäle mit dem Inneren des Röststadels in Verbindung stehen.

Das Kernrösten. Eine eigenthümliche Erscheinung beim Abrösten kupferhaltiger Eisenkiese ist die Koncentrirung des Halbschwefelkupfers im Inneren der Stücke. Die Röstung schreitet von aussen nach innen vor, und in dem Kerne, welcher aus unzersetztem Eisen- und Kupfersulfuret besteht, reichert sich das Kupfer bei armen Erzen bis zum zehnfachen vom Gehalt des Erzes an,

während die den Kern umgebende „Rinde“ aus porösem Eisenoxyd unter ein Procent Kupfer grösstentheils in der Form des Sulfates enthält. Das Erz lässt sich so in zwei Theile sondern: die Kerne gehen zur Schmelzung und die Rinden werden ausgelaugt.

Die Kenntniss und Ausnutzung dieses Verhaltens ist sehr alt. Schon 1692 wurde eine darauf gegründete Verarbeitung der Erze von einem Preussen Weyberg zu Agordo im Venetianischen eingeführt. Man röstet dort Stückerze und feine Schliche in Haufen oder bei etwas rationellerer Anordnung in steirischen Röststadeln ab. (Oesterr. Ztschr. f. B.- u. Hw. **1856**, **1861**, **1862**.) Letztere rührt man mit Eisenvitriollauge (26 bis 30° B.) zu einem steifen Teige an und schlägt in messingnen Formen „Stöckel“ von 2 kg Gewicht daraus in Form von abgestumpften Pyramiden (75 × 75 mm zu 100 × 100 mm; 75 mm hoch). Nach langsamem Trocknen an der Luft werden aus den Stöckeln Rösthaufen gebildet und mit Grubenklein und darüber mit Kernrinden gedeckt. Die Abröstung der Haufen dauert 10 bis 12 Monate.

In der Provinz Huelva in Spanien werden jährlich hunderttausende von Tonnen kupferarmer Schwefelkiese in Haufen abgeröstet, wobei ebenfalls Kerne gewonnen werden (vrgl. Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege).

Die Röstöfen. Zum Abrösten stückförmiger Erze und des Kupfersteins sind Kilns in Gebrauch, wenn die Röstgase zur Herstellung von Schwefelsäure Verwendung finden sollen (vrgl. Blei.) Reiner Kupferkies und Kupferglanz und ebenso Koncentrationsstein (im Wesentlichen Cu_2S) eignen sich wegen ihrer Leichtschmelzigkeit nicht für diesen Zweck, es muss vielmehr eine gewisse Menge Eisenkies bezw. Zinkblende zugegen sein. Figur 73 und 74 zeigt die Konstruktion der Kilns, die im Mansfeld'schen zur Abröstung des Kupferrohsteins dienen. Der Ofenschacht *q* erweitert sich etwas nach oben, wie es bei schwefelreicherem Material üblich ist. Der Ofen wird durch die Aufgabevorrichtung *r* chargirt; *s* sind Räumöffnungen, welche gestatten, das gleichmässige Niedergehen des Röstgutes zu beaufsichtigen. Das Ziehen desselben erfolgt bei *t* und wird durch den Abrutschkegel *u* unterstützt. Pulverförmige Erze können in Kilns nur dann abgeröstet werden, wenn sie vorher zu Stücken geformt (eingebunden) sind; will man sie direkt abrösten und dabei die Röstgase auf Schwefelsäure verarbeiten, so geschieht dies in den von Gerstenhöfer und Hasenclever-Helbig (vrgl. letzteren unter Zink) angegebenen Schüttöfen in Muffelöfen oder in Plattenöfen (vrgl. Fig. 128, 129 u. 130).

Der Schüttofen von Gerstenhöfer, der in den Figuren 75 u. 76 dargestellt ist, stammt aus Freiberg und bietet den Vortheil, auch aus verhältnissmässig schwefelarmem Erzklein für den Kammerprocess geeignete Gase zu liefern. Der Ofen besteht aus einem Röstschacht von 1,4 m Breite und 3,75 m Höhe, in welchem sich 15 Reihen mit abwechselnd 6 und 7 aus Porcellanthon gefertigten Erzträgern befinden, deren jeder von einer verschliessbaren gusseisernen Büchse *h* in der Vorderwand des Ofens zugänglich ist. Nachdem dieser durch eine auf dem Rost *z* von *x* aus unterhaltene Feuerung in helle Rothglut versetzt ist, bis die Verbrennung des Schwefels die

Hitze unterhält, werden die Roststäbe entfernt und die Oeffnung *a* vermauert. Die von dem Getriebe *b* bewegten Schüttwalzen *e* befördern das Erz aus dem gusseisernen Kasten *d* durch den Schlitz *c* bei *f* auf den Erzvertheiler *g*, von wo es auf die obersten Erzträger

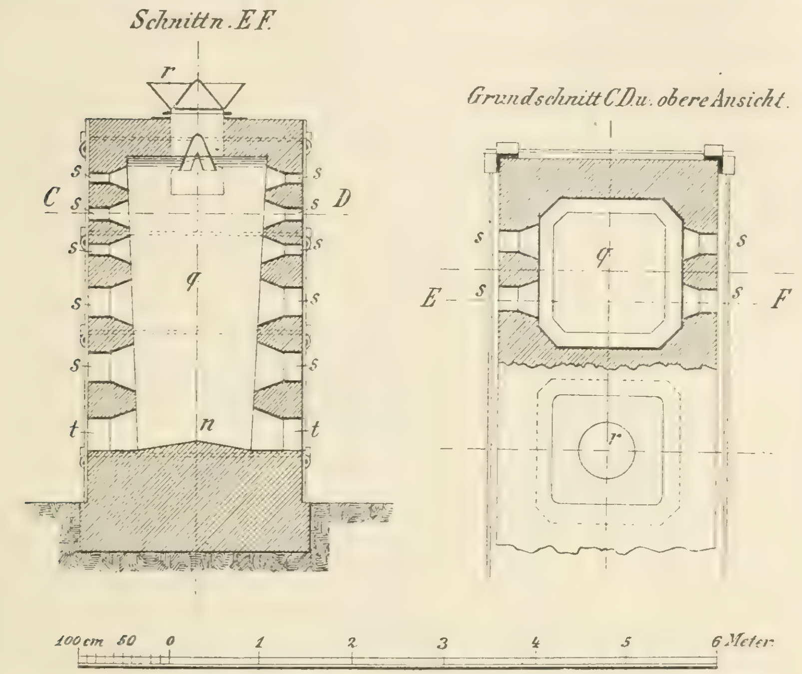


Fig. 73 u. 74. Kiln zum Abrösten von geschwefelten Kupfererzen und Kupferrohstein.

gelangt und, wenn es den natürlichen Böschungswinkel erreicht hat, auf die folgenden, jedesmal unter den Zwischenräumen der vorhergehenden gelagerten, niederrieselt, um zuletzt völlig abgeröstet bei *y* gezogen zu werden. Die Röstgase gelangen durch die Füchse *l* und den Abzugskanal *m* zur Flugstaubkammer *o* und von da in die Schwefelsäurekammern. Die Füchse *l* sind behufs der Reinigung von Flugstaub durch Büchsen *k* und ebenso der obere Theil des Ofenschachtes durch Büchsen *i* zugänglich. *p* ist ein gewölbter Gang, um zu den Räumöffnungen des Kanals *m* zu gelangen.

Der Gerstenhöfer'sche Ofen in dieser Form erzeugt viel Flugstaub, dessen Verminderung Bode durch Schütten aus zwei Seitenschlitzen erreicht, dergestalt, dass kein Erzpulver vor der Abzugsöffnung der Röstgase niederfällt; ferner wird das abgeröstete Erz bei diesem verbesserten Ofen durch Austrageschrauben im Gewölbe unter dem Ofen entleert. (Bode, „Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation".) Das Röstgut muss vollständig trocken eingeführt werden und die Aufgabe ist so zu reguliren, dass sich die höchste Temperatur in der Mitte des Ofens hält. Das Anheizen des Ofens ferner ist mit grösster Vorsicht sehr langsam auszuführen, da die Erzträger leicht zerspringen. Für leicht sinterndes

Röstgut ist der Ofen ebensowenig zu gebrauchen wie Kilns. Je höher der Bleigehalt steigt, desto grössere Aufmerksamkeit verlangt er, um etwa eintretende Sinterungen auf den Erzträgern zu beseitigen; doch kann bei Mischung des Erzes mit bereits geröstetem auch bleiglanzreicher Schlieg abgeröstet werden. Die Leistung des

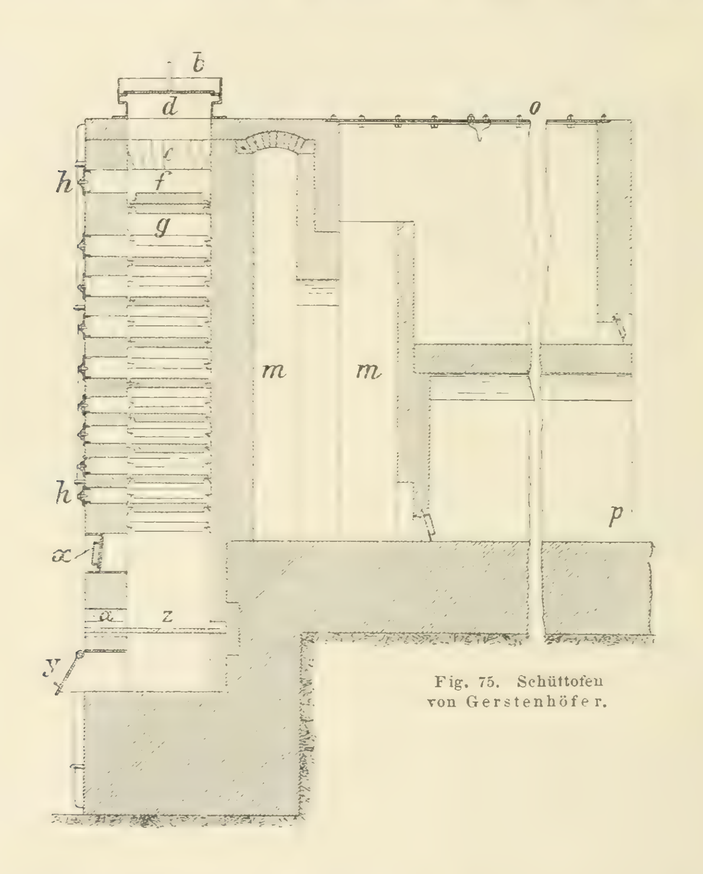


Fig. 75. Schüttofen von Gerstenhöfer.

Ofens beträgt je nach der Natur des Erzes 5 bis 15 ts in 24 Stunden.

Unter den Schachtöfen ist noch der Wasserofen von Whelply und Storer (D. **190**, 390) zu erwähnen, der einige Aehnlichkeit mit dem Stetefeld-Ofen (vrgl. Silber) hat. Der Ofen besteht aus einem 12 m hohen, sich nach oben verengenden, 1 bis 2 m weiten, durch vier seitliche Feuerungen angeheizten Schacht. In diesen wird das fein gepulverte Erz vermengt mit Kohlenstaub mittels heisser, zwischen den Doppelwänden des Ofens erwärmter Luft von oben hinabgeblasen. Die Verbrennung des Kohlenstaubs erzeugt eine sehr hohe Temperatur und die Oxydation des Schwefels geht sehr energisch vor sich. Diese Verwendung des Kohlenstaubs erinnert an das neuere Patent (D. R. P. No. 63955. 9. 5. 1891), mit eingeblasenem Kohlenstaub zu feuern. Der Ofen und ebenso das anschliessende System von Konden-

sationskammern ist unten durch ein Wasserbassin zum Niederschlagen des abgerösteten Erzstaubes abgesperrt.

Flammöfen mit einfacher oder mehrfacher Sohle werden für eigentliche Kupfererze, ausser beim englischen Kupferhüttenprocess, seltener angewendet. Auf den Kupferhütten in Montana röstet

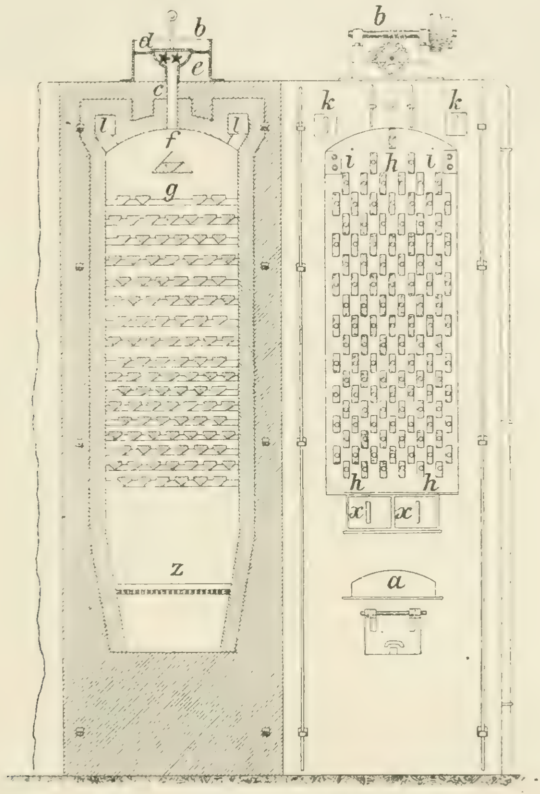


Fig. 76. Schüttofen von Gerstenhöfer.

man die stückförmigen Erze in Haufen oder Kilns, die Schliche dagegen in vierherdigen Fortschauflungsöfen ab, deren Leistung 11 ts in 24 Stunden beträgt. Muffelöfen sind in England noch mehrfach zur Abröstung von pulverförmigen Erzen in Gebrauch, wenn es sich darum handelt, die Röstgase auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Diese Art der Röstung bedingt natürlich einen bedeutenden Aufwand an Brennmaterial. Im übrigen dienen Flammöfen und Muffelöfen im Kupferhüttenbetriebe meist zur chlorirenden Röstung mit nachfolgender Auslaugung (vrgl. Seite 327 bis 333.)

Mechanisch wirkende Röstöfen, ebenfalls vielfach zur chlorirenden Röstung gebraucht, sind in sehr verschiedenen Konstruktionen hauptsächlich in England und in den Ver. Staaten v. N.-A. in Gebrauch. Zu Butte in Montana benutzt man zweiherdige O'Harra-Oefen mit künstlicher Bewegung des Röst-

gutes durch zwei pflugähnlich gekrümmte Krähle, welche an einer Kette ohne Ende befestigt sind; desgleichen Mac Dougall-Oefen, mehrherdige Plattenöfen mit rotirenden Krählen. Auf den Parrottwerken daselbst arbeitet man mit vierherdigen Spence-Oefen mit einem Rechengerüst. Wenn der Rechen an einem Ende des Ofens angekommen ist, so kehrt er durch eine selbstthätige Umstellung der Triebmaschine nach der anderen Seite um; zugleich erfolgt auch das Auf- und Zuschieben des Ventils am Chargirtrichter mechanisch. (Preuss. Ztschr. **1892**, 231 ff.; B. H. Z. **1880**, 180; **1889**.) Der in England gebräuchliche Ofen von Gibbs und Gelstharpe hat ein feststehendes Rechengerüst mit schräg gestellten Austragplatten, während der tellerförmige Ofen sich unter demselben dreht und das Wenden des Erzes durch ein radial hin und her bewegtes Krähleisen erfolgt.

Eine grosse Verbreitung in Colorado und anderen Staaten der Union hat der rotirende Röstofen von Howell-Brückner (vrgl. Silber), der zahlreiche Nachahmungen und Modifikationen erfahren hat (B. H. Z. **1890**, 289). Die neueren Verbesserungen suchen den Uebelstand zu heben, dass beim Eintragen des pulverförmigen Erzes viel Flugstaub entsteht, der im Ganzen bis zu einem Drittel des Erzschliches steigen kann und einer Nachröstung bedarf. Man hat zu diesem Zwecke die sogenannten Abweiser angebracht, von denen der Pardee'sche eine sichelförmige, der Rumssey'sche eine cylindrische Gestalt hat. Diese Schutzvorrichtungen sind am Ende des Cylinders (mit Flanschen) angenietet und lenken die Flamme nach oben. Der Schlich wird durch ein Rohr in den Winkel, den der Abweiser mit dem Cylinderboden bildet, welcher ausserhalb der Zuglinie der Rauch- und Röstgase liegt, niedergelassen. Die Menge des Flugstaubes soll durch diese Vorrichtung auf ein Viertel der früheren Menge zurückgeführt werden.

Ein weiterer Uebelstand, den der vorerwähnte Röstrotirofen von gleichem Durchmesser mit den von Oxland, Nevin, Douglas u. a. angegebenen theilt, nämlich dass das Erz überall im Cylinder gleich hoch liegt, während die Temperatur in der Nähe des Feuerraumes weit höher ist als am Austragende, was eine ungleichmässige Röstung zur Folge hat, ist von Arents (aus Clausthal) zu Almeda durch Vergrösserung des Cylinderdurchmessers nach der Feuerseite hin, beseitigt worden. Figur 77 zeigt die Konstruktion dieses Röstofens. Der Unterschied zwischen den Durchmessern an den beiden Seiten beträgt 12 bis 18 Zoll und muss um so geringer gehalten werden, je grösser die Flammbarkeit des Brennmaterials ist. Der mit ringförmigen Schienen *m* auf Rollen *l* laufende Röstcylinder *c* wird durch einen Trichter bei *e* chargirt und das Röstgut bei *p* in eine Kammer *f* entleert. Die Flamme schlägt von der Feuerung *A* durch den Cylinder und geht durch den Fuchs *d* in die Flugstaubkammer. Bei der Anordnung von Arents wird eine gleichmässigere Temperatur im Röstraume und durch die verschiedene Stärke der Erzschicht eine gleichmässige Röstung erzielt.

Der Schmelzprocess. Das Kupfer, mag es nun metallisch, als Oxyd, als Salz oder in irgend einer Verbindung vorhanden sein,

wird beim Abschmelzen der Beschickung als Halbschwefelkupfer (Cu_2S) an Schwefel gebunden, den es von den Sulfureten oder Sulfaten der anderen Metalle (nach Reduktion der letzteren durch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd) an sich zieht. Diese werden dabei zum Theil verschlackt, zum Theil, so weit der Schwefel reicht, bilden sie mit dem Halbschwefelkupfer zusammen einen Stein. Es findet also Steinbildung neben Schlackenbildung statt. Diese beiden Produkte müssen sich gut sondern können. Das Bestreben ist desshalb darauf gerichtet, den Unterschied der specifischen Gewichte von Stein und Schlacke möglichst gross zu machen. Die Schlacke hat viel

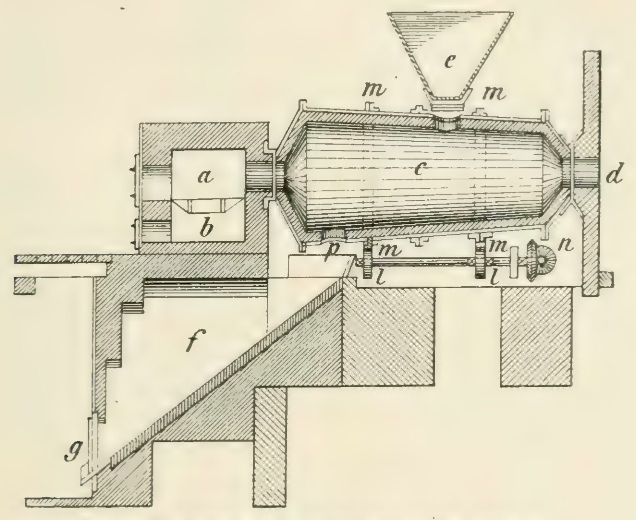


Fig. 77. Mechanischer Röstrotirofen von Arents.

Eisenoxydul aufzunehmen, welches sie schwer macht und zu raschem Erstarren disponirt. Thonerde und hauptsächlich Kieselsäure machen sie leicht und geben ihr einen guten Fluss. Es wird desshalb eine saure Schlacke gewählt; doch darf man hierin nicht zu weit, im allgemeinen nicht über Bisilikat ($RSiO_3$ und $R_2S_3O_9$) hinausgehen, damit sie nicht zu schwerschmelzig wird, weil bei den hohen Temperaturen sich viel Eisen reducirt, welches zur Bildung von Sauen Veranlassung giebt (vrgl. in der Einleitung: Schlacke.)

Besondere Schwierigkeiten verursacht ein Gehalt der Erze an Zink, Arsen und Antimon. Schwefelzink röstet sich sehr schwer todt, und wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, bildet sich eine strengflüssige, an Schwefelzink reiche Verbindung, welche zwischen Stein und Schlacke auftritt und eine scharfe Trennung derselben unmöglich macht. Es ist dies ein schaumiges Gemisch, welches auf den schwedischen Hütten den Namen „scumnas" erhalten hat. Es hilft dann nur ein wiederholtes starkes Rösten, wodurch das Zink in Oxyd verwandelt wird, und ein öfteres Schmelzen, um das Zink theils zu verschlacken, theils zu verflüchtigen. In dieser Weise hat man nachträglich die bedeutenden Halden von Scumnas verarbeitet, welche in früherer Zeit sich gebildet hatten, als man nicht die nöthige Sorg-

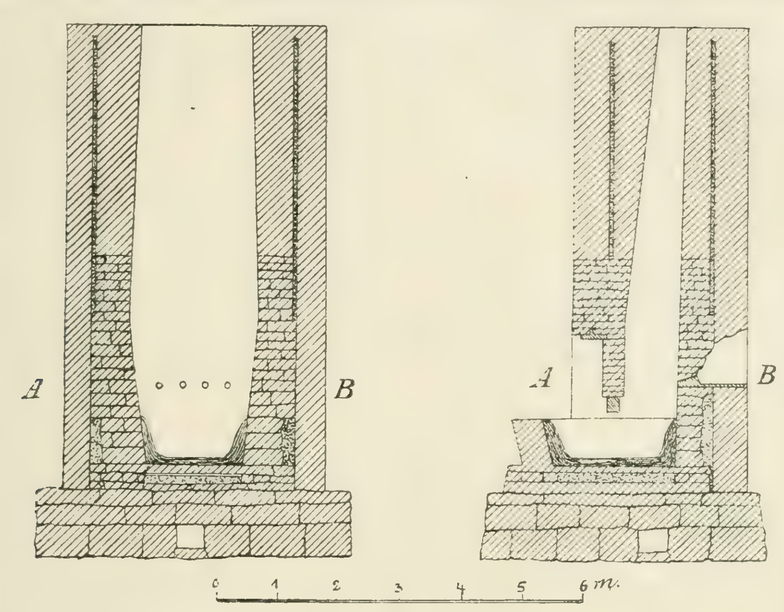
falt auf das Rösten verwandte. Arsen und Antimon lassen sich selbst durch starkes Rösten unter Einmischen von Kohle nicht vollständig entfernen. Wenn der Gehalt der Erze daran gering ist, braucht mit der Erzröstung nicht besonders Rücksicht darauf genommen zu werden. Sie gehen dann, so lange Schwefel genug vorhanden ist, mit in den Stein und können bei den weiteren Röstungen nach und nach verflüchtigt und verschlackt werden. Wenn die Mengen von Antimon und Arsen aber grösser sind, so bilden sie mit den Metallen: Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer — mit denen verbunden sie auch als Erze vorkommen — ähnliche Verbindungen wie der Schwefel, die sogenannten Speisen. Diese sind specifisch schwerer als die Steine und sammeln sich unter denselben. Unter Umständen bilden also die Schmelzprodukte des Kupferhüttenprocesses nach dem Abstechen vier scharf von einander gesonderte Schichten. Zuunterst lagert sich Metall, dann Speise, hierauf Stein und zuoberst Schlacke.

Die Schachtöfen. Die Konstruktion der Schmelzöfen für Kupfererze ist in den letzten zwanzig Jahren, ebenso wie die zur Verhüttung der Bleierze, sehr vervollkommnet worden. Sie weist grosse Verschiedenheiten auf, welche im Wesentlichen durch die Natur der Erze bedingt sind. Je eisenreicher die Beschickung ist, desto geringere Windpressung wendet man an und desto niedriger müssen dementsprechend die Oefen gehalten werden, um der Reduktion von Eisen und damit der Sauenbildung vorzubeugen. Diese niedrigen, 2—2.5 m hohen Oefen (Krummöfen) arbeiten mit heller Gicht und sind deshalb auch zum Verschmelzen zinkischer Erze zu wählen, weil bei ihnen das Zink durch Verflüchtigung verhindert wird, Ofenbrüche zu bilden (vrgl. Fig. 81 und 82). Eine rationellere Verwendung des Brennmaterials findet allerdings bei hohen Oefen und stärkerer Windpressung statt und deshalb hat man, wo es angeht, und wo schwerschmelzige Erze es fordern, die Kupferschmelzöfen in Bauart und Betrieb den Eisenhochöfen angenähert (vrgl. Fig. 85 u. 86).

Die höheren Oefen sind meist als Spuröfen — oft mit doppelter Spur als Brillenöfen — zugestellt, während die niedrigen Oefen mehr Sumpföfen sind. Früher, als statt des Koks noch die weniger wirkungsvolle Holzkohle beim Schmelzen Verwendung fand, gab man dieser Form überhaupt den Vorzug, da bei offenem Herd am leichtesten die sich bildenden Ansätze entfernt werden können. Tiegelöfen kommen seltener vor. Figur 78, 79 u. 80 stellt einen schwedischen Sumpfofen (Suluofen) vor, wie er nach Bredberg bis 1848 zu Atvidaberg und auf anderen schwedischen Hütten zum Roh- oder Suluschmelzen gebraucht wurde. Die ganze Höhe des Schachtes beträgt ca. 7 m; der Querschnitt des Ofens ist rechteckig und durch eine Neigung der Vorderwand nach oben zusammengezogen. Die letztere und die Ofenbrust ruhen auf Trageisen. In der Rückwand liegen vier Formen. Der Ofen hat einen weit vorspringenden Herd, aus dem durch den seitlichen Stich alle zwei bis drei Tage gegen 100 Ctr. Rohstein abgestochen wurden. Zum Abschmelzen der Beschickung waren bei diesen Oefen 30 bis 40 Proc. Holzkohlen erforderlich.

Der Rachette-Ofen, welcher am Oberharz (Fig. 115 u. 116)

und im Westen der Ver. Staaten v. N.A. so grosse Bedeutung für das Bleierzschmelzen erlangt hat, leistete auch im Kupferhüttenwesen im Mansfeld'schen, in Schweden und an anderen Orten gute Dienste und findet noch heute auf den Kupferhütten zu Nischni-Tagilsk im Ural zum Schmelzen von Kupfererzen und Kupferstein Verwendung. Der oval gestaltete Ofenschacht hat eine Höhe von 5 m und ist mit einer



Rast versehen. In der einen Längsseite befindet sich der Abstich, auf den übrigen Raum des Gestells sind zehn Düsen vertheilt. Im oberen Theil ist ein Winderhitzungsapparat aus gusseisernen Röhren angebracht, in dem der Gebläsewind auf etwa 125° vorgewärmt wird. Zum Abschmelzen von 100 Gewichtstheilen Beschickung sind 25 Proc. Holzkohle erforderlich. Die absetzbaren Schlacken haben etwa 0,25 Proc. Kupfergehalt. (Tunner: „Russlands Montanindustrie".)

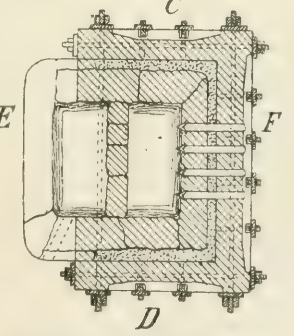


Fig. 78, 79 u. 80. Schwedischer Sumpfofen zum Schmelzen von Kupfererzen.

In neuerer Zeit hat man sich immer mehr den Rundöfen zugewandt und benutzt als Brennstoff Koks. Auf den vier Hütten der „Mansfelder Kupferschieferbauenden Gewerkschaft" sind nur Hochöfen von 6 bis 10 m Höhe im Betriebe. Bei denen auf der Krug- und Kupferkammerhütte geschieht die Absaigerung des Kupfersteins von der Schlacke im Ofen. Letztere fliesst 60 cm über der Ofensohle kontinuirlich durch ein Schlackenauge ab, während ersterer sich im Ofen sammelt und von Zeit zu Zeit im Niveau der Ofensohle abgestochen wird. Auf der Kochhütte und Eckardthütte fliessen Schlacke und Kupferstein kontinuirlich durch ein Auge

von der Ofensohle in Vorherde, wo ihre Sonderung erfolgt. Die Oefen ohne Vorherde haben 6 bis 7 Düsen, verlangen hochgepressten Wind (1,5 bis 1,8 m Wassersäule) und setzen 160 ts den Tag durch. Die Oefen mit Vorherd haben 3 bis 4 Düsen, können nur mit schwächer gepresstem Winde (0,65 m Wassersäule) betrieben werden, und schmelzen 100 ts in 24 Stunden ab; sie haben aber den Vortheil, dass sie weniger Eisen reduciren und dass dieses nicht auf der Ofensohle anwächst, sondern mit den übrigen Schmelzprodukten in die Vorherde abfliesst. Einen Ofen der ersteren Art von der Krughütte von cylindrischem Profil, 10 m hoch, 2 m weit mit 7 Düsen zeigen die Figuren 85 und 86.

Der Ofen ist ganz in der Art der Eisenhochöfen zugestellt. Die Oefen auf der Krug- und Kupferkammerhütte sind mit Parry'schen Trichtern, die übrigen mit Langen'schen Schüttapparaten versehen. Die Gase werden unter der Gicht mit einer Temperatur von 100 bis 300° Cls. abgezogen und dienen nach dem Passiren von Flugstaubkammern zur Kesselheizung und zum Erhitzen des Gebläsewindes (vrgl. Seite 18). Für sämmtliche Oefen sind 11 Cylindergebläsemaschinen von 780 HP vorhanden, welche in der Minute über 2000 cbm Presswind liefern. Die kupfernen Wasser-Formen liegen in eisernen, ebenfalls wassergekühlten Lagerkästen.

Auf den Siemen'schen Kupferwerken zu Kalakent und Kedabeg im Kaukasus hat man eine Verbindung von Röst- und Schmelzöfen hergestellt, welche, weil Holz und Kohlen zu theuer sind, mit Naphtaresten (Massut) geheizt werden. Diese sind in Baku billig zu haben; da aber der oft unterbrochene Transport in Fässern auf Wagen zu kostspielig wird, hat man eine Leitung aus Mannesmann'schen Stahlröhren angelegt, durch welche das Massut von der Eisenbahnstation auf eine Entfernung von 1296 m 326 m hoch bis zur Verbrauchsstelle gepresst wird. (B. H. Z. **1891**, 97.) Zu Kedabeg sind 3 Massutöfen im Betriebe. Der 12 m lange Röstofen bewältigt in 24 Stunden 1000 Pud (16382 kg Erz), welche von dem runden Schmelzofen, mit den Zuschlägen (im Gesammtgewichte von 1800 Pud) durchgesetzt werden.

In neuerer Zeit findet der Schmelzofen mit Dampfstrahl von Herbertz in Köln mehrfach bei den Kupferhüttenprozessen Verwendung und wird in Deutschland an verschiedenen Orten und ausserdem in Oesterreich-Ungarn, Russland, England, Brasilien zum Schmelzen von Kupfererzen, -Steinen und -Schlacken gebraucht (vrgl. Fig. 136). Wassermantel-Oefen vrgl. Seite 287.

Rösten des Kupfersteins und Koncentrationsschmelzen. Der Rohstein (Rohlech) wird in gleicher Weise wie die Erze einer Röstung unterworfen: in Stückform in freien Haufen, Stadeln oder Schachtöfen (Kilns); in zerkleinertem Zustande in Schüttöfen oder Flammöfen. Es sind hinsichtlich dieser Vorbereitung zum Schmelzen dieselben Gesichtspunkte massgebend, wie bei der Erzröstung. Auch bei der weiteren Schmelzung soll im allgemeinen noch kein metallisches Kupfer abgeschieden werden, der Stein muss also mindestens so viel Schwefel zurückbehalten, dass alles Kupfer sich in einem neuen kupferreicheren Stein, dem Koncentrations-

stein, ansammeln kann. Je reiner der Rohstein ist, desto stärker kann er abgeröstet werden. Nur ganz reine, namentlich von Blei, Antimon und Arsen freie Kupfersteine können sofort todt geröstet und auf Schwarzkupfer verschmolzen werden.

Wenn die Röstung des Kupfersteins zu viel Schwefel entfernt, so fällt bei der Schmelzung eine entsprechende Menge unreinen, eisenhaltigen Schwarzkupfers (Hartwerke), deren Reinigung Schwierigkeiten verursacht. Jn einigen Fällen jedoch führt man die Abscheidung einer gewissen Menge von Kupfer aus dem Stein als Kupferboden (von dem englischen „bottom") absichtlich herbei, entweder um geringe Mengen Gold und Silber aus dem Stein darin zu koncentriren, oder um die Unreinigkeiten darin anzusammeln und so einen reineren Stein und damit reineres Kupfer zu gewinnen (vrgl. Seite 285, 293, 299).

Das häufige Schmelzen eines Kupfersteins ist für die Entfernung der schädlichen Stoffe und damit für die Qualität des Kupfers nur von Vortheil. Bei kupferhaltigen Bleisteinen muss eine wiederholte Röstung und Schmelzung vorgenommen werden, damit das Kupfer sich allmählig koncentrirt. Auch bei armen Kupfersteinen mit viel Schwefeleisen ist es nicht rathsam, auf einmal alles Eisen verschlacken zu wollen, um so weniger, wenn Arsen und Antimon vorhanden sind, welche zur Speisebildung Veranlassung geben könnten. Man zieht es vor, sie durch wiederholte Röstungen und Schmelzungen zu entfernen (Spurstein). Bei reicheren Steinen dieser Art ist es allerdings nicht zu vermeiden, dass beim Koncentrationsschmelzen eine Speise fällt, weil es an Schwefel fehlt, um Antimon und Arsen im Steine festzuhalten.

Da die zu verschlackenden Unreinigkeiten, unter denen meist das Eisen bei weitem überwiegt, basischer Natur sind, so bedarf es bei diesem Koncentrationsschmelzen saurer Zuschläge (kieselsäurereiche Gesteine, saure Schlacken vom Rohschmelzen u. drgl.). Bei hochsilicirter Schlacke würde allerdings nicht so leicht Kupfer verschlackt werden, man kann aber nicht gut über Singulosilikat hinausgehen, weil sonst die Gefahr nahe liegt, dass zu viel Eisenoxydul reducirt wird (vrgl. Schlacke). Um dies zu vermeiden, wählt man auch die Ofenform um so niedriger, je basischer man die Schlacke hält. Naturgemäss fallen beim Koncentrationsschmelzen kupferreichere Schlacken. Selten enthalten sie unter 0,5 Proc. Allein dies Kupfer geht nicht verloren, denn sie bilden ein gutes Zuschlagmaterial beim Verschmelzen Kieselsäure führender Erze.

Rösten des Koncentrationssteins und Schwarzkupferschmelzen. Der letzte Koncentrationsstein wird in Haufen, Stadeln oder Flammöfen geröstet, bis er seinen ganzen Schwefelgehalt möglichst verloren hat (todtrösten). Die Röstung in Schachtöfen, verbunden mit Ausnutzung der schwefligen Säure, ist nicht mehr möglich, weil der Stein überwiegend leichtschmelziges Halbschwefelkupfer enthält und zu arme Röstgase liefert. Die Röstung in Haufen ist langwierig; der Stein muss durch viele — bis zu sechzehn — Feuer gewandt werden, ohne doch völlig den Schwefel zu verlieren. Es bilden sich traubige, lockere Massen und oft findet sich durch die

Reaktion ($Cu_2S + 2Cu_2O = Cu_6 + SO_2$) ausgeschiedenes metallisches Kupfer. Am besten ist die Todtröstung des gepulverten Steins in Fortschaufelungsöfen zu bewirken (vrgl. Blei). Der pulverförmige Steinrost wird mit Thon für die Schmelzung angebatzt.

Absolutes Todtrösten ist übrigens nicht möglich; etwas Schwefel bleibt in unzerstörten Sulfaten neben den Oxyden von Kupfer, Eisen etc. zurück, wird im Schmelzofen reducirt und liefert einen Dünnstein (Oberlech), der aber nicht unerwünscht ist, denn er schützt das Kupfer vor Oxydation und Verschlackung. Der Dünnstein ist schwarz und besteht fast nur aus Halbschwefelkupfer. Er wird mit dem Rohstein zusammen verarbeitet und beim Haufenrösten erst einem späteren Feuer desselben zugesetzt.

Beim Schmelzen des gerösteten Koncentrationssteinrostes arbeitet man aus den beim Rohstein entwickelten Gründen auf eine Singulosilikatschlacke hin. Man bedient sich dazu niedriger Sumpföfen oder über die Spur zugestellter Krummöfen. Holzkohlen eignen sich beim Schwarzkupferschmelzen besser wie Koks, weil die Temperatur niedrig gehalten werden soll, damit möglichst wenig fremde Metalloxyde zugleich mit dem des Kupfers reducirt werden. Im Spurtiegel oder nach dem Abstich sammelt sich der Dünnstein über dem Schwarzkupfer, erstarrt auf der Oberfläche und wird nach und nach in dünnen Scheiben abgehoben.

Das Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelfkupfer) ist ein unreines Produkt von der verschiedensten Zusammensetzung. Immer ist es mit Eisen und Schwefel verunreinigt; von den übrigen Beimengungen sind die häufigsten: Blei, Zink, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Silber, Gold, Wismuth, Zinn. Gelegentlich sinkt der Kupfergehalt des Produktes unter 80, selten steigt er über 95 Proc. Das auf dem Bruche körnige Metall zeigt eine schmutzige Kupferfarbe und ist spröde durch die Verunreinigungen.

Raffination des Schwarzkupfers. Zur Beseitigung der Verunreinigungen wird das Rohkupfer einem oxydirenden Schmelzen unterworfen. Dieselben werden dabei verschlackt und einige zugleich zum Theil verflüchtigt (Blei, Zink, Antimon, Arsen). Die Leichtigkeit, mit der die einzelnen Beimengungen zu beseitigen sind, hängt einerseits von ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, andererseits von ihrer Verwandtschaft (Legirungskraft) zum Kupfer ab. Am leichtesten sind demnach Eisen, Blei und Zink zu entfernen, schwieriger Zinn, Kobalt, Arsen, Antimon, Nickel, gar nicht Wismuth, Silber und Gold.

Die Oxydation der Verunreinigungen erfolgt theils durch direkte Einwirkung des Sauerstoffs, theils indirekt, indem dieser durch Kupferoxydul (auch durch Bleioxyd) übertragen wird. Nach Beendigung der Oxydation ist das Kupfer durch Aufnahme von Kupferoxydul übergar (rohgar). In diesem Zustande ist es brüchig und muss erst in einer zweiten Phase des Raffinationsprocesses von dem Sauerstoffgehalte wieder befreit, hammergar gemacht werden.

Zur Raffination des Rohkupfers bis zur Hammergare dienen gegenwärtig meist Zug-Flammöfen, während die Operation bis zur Rohgare vielfach im kleinen Garherd oder im Spleissofen (grossen Garherd) vorgenommen wird. In jenem – höchstens für

kleine Betriebe geeigneten — können nur reinere Rohkupfer verarbeitet werden, in diesen sucht man grade die unreineren unter Anwendung von Gebläsewind durch kräftigere Oxydationswirkung von ihrem Gehalt an Antimon, Arsen etc. zu befreien.

Die Raffination des Kupfers ist eine der subtilsten Operationen der Hüttentechnik und die gleichzeitige Anwesenheit verschiedener Stoffe — z. B. Nickel und Antimon — führt zu eigenthümlichen Komplikationen. Die Theorie und die neueren Erfahrungen hinsichtlich dieses Processes sind deshalb ausführlicher unter Raffinationsprocess im Flammofen (vrgl. Seite 302 ff.) erörtert.

1. Das Garmachen im kleinen Herd. Zur Verarbeitung im kleinen Herd eignen sich nur reinere Kupfersorten. Er steht noch vielfach in Deutschland (auf dem Harze), in Schweden, Ungarn, Frankreich, Amerika in Anwendung. Auch Kupfernickelsteine werden in Herden koncentrirt.

In Gegenden geringerer Civilisation, z. B. in Ostindien, auf der Insel Luzon werden sämmtliche Schmelzungen des Kupferhüttenprocesses, zunächst der Erze, dann des gerösteten Rohsteins, endlich das Garmachen, in Herden, die aus Thon oder Sand gestampft sind, mit Hülfe von Blasebälgen vorgenommen.

Die Herde werden muldenförmig vertieft, aus Thon gestampft, getrocknet und vorgewärmt. Sie sind bis 0,5 m tief und von etwas grösserem Durchmesser. Entweder wird Schwarzkupfer (200 bis 600 kg) aus einem Krummofen in den Herd abgestochen, dann sind zu einem kontinuirlichen Betriebe zwei Garherde zu beiden Seiten des Schmelzofens erforderlich, oder das Einschmelzen des Rohkupfers erfolgt im Herde selbst. Man füllt den Herd mit verkohltem Brennmaterial, Holzkohlen oder leichtem Koks und setzt die Kupferstücke (in Schweden bis 1500 kg) so auf, dass die Flamme durchstreichen kann, überdeckt sie mit Brennmaterial und sorgt dafür, dass der Raum zwischen der Düse und dem Metalle damit gefüllt bleibt, um das Einschmelzen in einer reducirenden Atmosphäre auszuführen. Nachdem die Herdgrube gefüllt ist, hält man die Oberfläche des Kupferbades theilweise mit Brennstoff bedeckt, welcher durch einen mit Thon ausgeschlagenen Blechkranz zusammengehalten wird. Beim Einschmelzen muss man darauf sehen, das Metall heiss genug in den Herd zu bringen, da es im weiteren Verlaufe des Processes nur noch Wärme von oben empfängt.

Bei dem starken Stechen der in den Herd vorragenden Form bestreicht der Wind beständig die Oberfläche des Kupfers und übt eine kräftig oxydirende Wirkung aus. Leichter reducirbare Oxyde werden auch wieder durch die auf dem Bade schwimmenden Kohlen reducirt. Die Schlacken (Garkrätze) sind anfangs nur gefrittet, später, wenn das Kupferoxydul überwiegt, geschmolzen. Sie werden von Zeit zu Zeit abgezogen, nachdem man vorübergehend das Gebläse abgestellt, die Kohlen abgeräumt und die Schlacke durch Aufspritzen von Wasser zum Erstarren gebracht hat. Bei der Abkühlung des Bades tritt durch stürmische Entwicklung der absorbirten schwefligen Säure das „Sprühen“ des Kupfers ein. Bald nachher kündigt sich die Gare durch eine meergrüne Oberfläche des Metallbades an.

Genauer wird sie festgestellt durch die Garprobe, indem ein blanker (handwarmer) Eisenspiess rasch in das schlackenfreie Metall getaucht wird. Wenn seine Kupferhülle, der Garspan, dick und brüchig ausfällt, aussen glatt und dunkel, innen messingfarben, so ist das Kupfer noch zu jung; legt er sich dünn an, netzförmig, aussen braunroth, innen kupferroth und ist dabei biegsam und geschmeidig, so hat das Kupfer die Gare erreicht; ein dicker, grauer Span mit starkem Bart und leicht zu brechen, deutet auf übergares Kupfer hin. Uebrigens ist viel Erfahrung nöthig, um diese Zeichen zu deuten.

Am Schluss bedeckt man das Bad mit Kohlenlösche zur Abkühlung und kellt das Kupfer dann in Formen aus oder schreitet zum Scheibenreissen (Rosettiren). Beim Aufspritzen von Wasser hat man Sorge zu tragen, dass nichts unter die, sich im Erstarren wölbende Scheibe kommt, um Explosionen zu vermeiden. Aus demselben Grunde wird die abgehobene Scheibe hochkäntig zur Abkühlung in Wasser getaucht. So fortfahrend reisst man bis zu 60 Scheiben aus einem Herde, die auf der Unterseite narbig und glänzend kupferfarbig, auf der oberen Seite dunkler roth und matt erscheinen. Je dünner die Scheiben ausfallen, desto besser das Kupfer. Das Rosettenkupfer enthält immer bis 1 Proc. und darüber Sauerstoff. Meist wird es an anderem Orte hammergar gemacht; für einige Zwecke ist es Handelswaare.

2. Das Hammergarmachen wird auch wohl im kleinen Herd vorgenommen. Man giebt der Form dabei ein geringeres Stechen (bis 10°), so dass der Wind nicht das Metallbad, sondern nur die Kohlen trifft. Die Hammergare ist erreicht, wenn sich das Metall kalt und warm mehrfach hin und her biegen lässt, ohne Kantenrisse zu bekommen. Vor dem Ausschöpfen in die lehmüberzogenen Gussformen wird eine Decke von Kohlenlösche gegeben, um den Sauerstoff abzuhalten.

Eine eigenthümliche Rolle spielt das Nickel beim Garmachen. Es geht eine Oxydulverbindung ein, die an die Oberfläche steigt, weil sie specifisch bedeutend leichter als das Kupfer ist. In den oberen Rosetten koncentrirt sich deshalb ein grosser Theil des Nickelgehaltes. Die Analyse von Mansfelder Garkupfer und die der obersten und untersten Scheibe eines Rosettenkupfers von Richelsdorf ergab folgende Zusammensetzung:

	Richelsdorfer Rosettenkupfer.		Mansfelder Garkupfer	
	Oberste Scheibe.	Unterste Scheibe.	Vom Nov. 1864.	Vom Dec. 1864.
Kupfer	83,90	98,97	98,401	98,375
Blei	0,60	0,07	0,574	0,593
Eisen	—	0,23	0,070	0,054
Nickel	1,10	0,27	0,455	0,345
Nickeloxydul	13,86	—	—	—
Alkalimetalle (?)	0,54	0,11	—	—
Silber			0,020	0,022
Sauerstoff			0,640	0,591
Schwefel			0,009	0,025

3. Das Kupferspleissen. Unreine Schwarzkupfer, besonders solche, die reich an Antimon und Arsen sind, Kupferspeisen etc., werden in Spleissöfen, sogenannten grossen Garöfen, die den Flamm-

öfen zum Abtreiben des Bleis ähnlich konstruirt sind, unter Anwendung von Gebläseluft einer die Raffination vorbereitenden Reinigung unterworfen. In der Decke dieser mit Unterwind betriebenen Oefen ist häufig eine Oeffnung vorgesehen, um nach Aufhören des Blasens rasche Abkühlung bewirken zu können. Der Herd bekommt oft einen basischen Boden. Derselbe hält aber nur wenige Chargen aus und ein kontinuirlicher Betrieb wie beim Zug-Flammofen ist ausgeschlossen. Es sind sogar bewegliche Teste, wie beim Silberfeinen (vrgl. Raffination des Silbers) angewandt worden.

Man schmilzt in Spleissöfen das Rohmetall ohne Gebläseluft ein, wobei schon Antimon und Arsen sich verflüchtigen. Dann verstärkt man das Feuer und übt durch den Gebläsewind eine energische Oxydationswirkung aus, zieht die zuerst gebildeten Schlacken, welche hauptsächlich Eisen, Blei, Zink etc. enthalten, ab, und stellt das Blasen erst ein, wenn das Kupfer stark übergar und mit rother Schlacke bedeckt ist. Es werden dann Holzkohlen aufgeworfen, welche das Kupferoxydul und auch die gebildete Antimonsäure und Arsensäure reduciren, wobei die beiden letzteren Metalle abrauchen. Hierauf wird wieder abwechselnd übergar gemacht und reducirt — was bei Speisen sich oft wiederholen kann (Oesterr. Ztschr. **1859**, **1860**) — bis das Kupfer die Gare erlangt hat.

Unterharzer Kupferhüttenprocesse. In den aus dem Rammelsberge gewonnenen Erzen befindet sich Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Schwerspath in so innigem Gemenge, dass die Aufbereitung sich wesentlich auf eine Sortirung beschränken muss. Die Erze werden in fünf Sortimente geschieden: 1. Bleierze, 2. melirte Erze, 3. reiche Kupfererze, 4. ordinäre Kupfererze, 5. Kupferkniest. Auf Kupfer werden zu Oker in Schachtöfen die melirten Erze und die reichen Kupfererze verhüttet. (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. Bd. **25**, 150 ff.) Nach chemischen, im Laboratorium zu Oker ausgeführten Analysen ist die Zusammensetzung derselben:

	Melirte Erze.	Reiche Kupfererze.
Kupfer	5,06 %	15,66 %
Blei	9,52 „	4,88 „
Silber	0,016 „	0,017 „
Eisen	16,26 „	25,32 „
Zink	18,99 „	7,90 „
Mangan	1,75 „	1,64 „
Nickel und Kobalt	0,06 „	0,04 „
Arsen und Antimon	0,12 „	0,10 „
Kieselsäure	1,53 „	0,87 „
Thonerde	2,02 „	0,94 „
Calciumcarbonat	1,91 „	2,21 „
Magnesiumcarbonat	0,56 „	0,42 „
Bariumsulfat	13,77 „	6,66 „
Schwefel	27,18 „	32,89 „
	98,746 %	99,547 %

woraus sich folgende ungefähre mineralogische Zusammensetzung berechnet:

	Melirte Erze.	Reiche Kupfererze.
Zinkblende . . .	28 %	12 %
Schwefelkies . . .	25 „	25 „
Kupferkies . . .	15 „	45 „
Bleiglanz	11 „	5 „
Schwerspath . . .	14 „	7 „
Sonstige Gangarten und Schwefelungen	7 „	6 „
	100 %	100 %

Als saurer Zuschlag dient der Kupferkniest, ein 25 bis 40 Proc. Kiese (vorwiegend Schwefelkies und Kupferkies) enthaltender Schiefer, dessen wechselnder Kupfergehalt im Durchschnitt 4 bis 5 Proc. beträgt. — Die Verhüttung der ordinären Kupfererze durch chlorirende Röstung vrgl. unter Kupfergewinnung auf nassem Wege.

Die melirten Erze werden zunächst in Kilns (zur Gewinnung von Schwefelsäure) auf 10 bis 12 Proc. Schwefel vorgeröstet und dann durch Röstung in Haufen auf 6 bis 7 Proc. gebracht. Es sind dazu zwei Feuer nöthig, welche — bei Haufen von 3000 Ctr. Erz — drei bis vier Wochen brennen, mit einem Holzaufwande von 1 bezw. 0,9 cbm Holz auf 100 ts Erz. Die gutgerösteten Stücke und das Feine werden jedesmal ausgehalten und letzteres als Unterlage der Haufen verwandt.

Das Verschmelzen der melirten Erze ist dem der Bleierze sehr ähnlich (vrgl. Unterharzer Bleihüttenprocesse), von denen sie sich nur durch einen höheren Kupfergehalt unterscheiden. Die Oefen haben einen trapezförmigen Querschnitt (Vorderwand 0,34 m, Hinterwand 0,68 m, Entfernung beider 0,88 m); an der Rückseite liegen horizontal zwei gusseiserne Wasserformen; von da bis zur Gicht beträgt die Höhe des Schachtes nur 2,75 m. Es ist nöthig, mit heller Gicht (25 mm Quecksilbersäule Windpressung) zu arbeiten, damit das in der Schmelzzone verflüchtigte und oxydirte Zink mit den Ofengasen entweichen kann und sich nicht zu viel an der Gicht (als Ofengalmei) ansetzt. Die Dauer der Ofenkampagne beläuft sich bei dieser Anordnung auf 3 bis 4 Wochen. Ein Theil des Zinks geht als Oxyd und ein kleinerer als Schwefelzink in die sehr basische und trotz des Barytgehaltes dünnflüssige Schlacke, welche man durch reichlichen Zuschlag der eisenreichen Schlacken vom Kupfersteinschmelzen erzielt.

Die Beschickung besteht aus 100 Th. Erz, 32 bis 50 Th. obiger Kupfersteinschlacken und 43 Th. Koks (mittelschwer). Es fällt Werkblei und ein armer Kupferstein, der sogen. Bleistein, der wegen seines hohen Zinkgehaltes lediglich auf (silberhaltiges) Kupfer weiter verarbeitet wird. Der Gehalt an Zink macht den Stein leicht und nährt ihn dem sp. Gew. der eisenreichen Schlacke an, so dass die Trennung beider nur eine mangelhafte ist. Infolgedessen enthält die Schlacke im Durchschnitt 0,75 Proc. Kupfer.

Die Zusammensetzung von Stein und Schlacke in Betreff der Hauptbestandtheile ist folgende:

Schlacke		Kupferstein	
Kieselsäure . .	19,00 %	Eisen . . .	30,53 %
Eisenoxydul . .	37,70 „	Zink	16,35 „
Zinkoxyd . . .	11,90 „	Kupfer . . .	16,81 „
Schwefelbarium .	9,56 „	Blei	5,09 „
Thonerde . . .	12,10 „	Schwefel . .	16,38 „
Kalkerde . . .	6,84 „		

Durch eine wiederholte Haufenröstung wird dem armen Kupferstein der Schwefel bis auf 4 bis 5 Proc. entzogen und das Koncentrationsschmelzen in einem ähnlichen Schachtofen vorgenommen, wie das Erzschmelzen. Die Formen erhalten eine geringe Neigung nach dem Vorherde zu, um die Schmelzzone dem Herde näher zu legen. Ein geeignetes Zuschlagmittel zur Verschlackung des Eisenoxyds im Bleisteinrost ist der früher erwähnte Kupferkniest (20 Th. auf 100 Th. Erz), nachdem er in zwei Feuern abgeröstet ist. Trotzdem der Schwefel der Beschickung vollständig ausreicht, um das sämmtliche Kupfer in den Stein überzuführen, fällt doch bei diesem Schmelzen durch den im Bleistein koncentrirten Antimon- und Arsengehalt des Erzes ein sehr unreines, speiseartiges Schwarzkupfer, welches 60 bis 70 Proc. Kupfer enthält und neben etwas Blei einen grossen Theil vom Silber- (0,25 Proc.) und Goldgehalte des Steins in sich aufnimmt. Dies ist nicht unerwünscht, denn der koncentrirte Bleistein mit 0,06 Proc. Silber und 40 Proc. Kupfer wird dadurch des grössesten Theiles der schädlichen Beimengungen entledigt. Derselbe wird in gleicher Weise verarbeitet, wie der Rohstein von der Verschmelzung der reichen Kupfererze. Die Schlacke enthält 0,5 Proc. Kupfer.

Die reichen Kupfererze sind von schwankender Zusammensetzung und werden nach zwei Sorten ausgehalten, von denen die eine (die Hälfte bis zwei Drittel) mit 9 bis 15 Proc. Kupfer, bei überwiegendem Schwefelkiesgehalt, in Kilns zur Schwefelsäuregewinnung auf ungefähr 10 Proc. Schwefel abgeröstet wird; die andere Parthie mit 15 bis 22 Proc. Kupfer, bei überwiegendem Kupferkiesgehalt, kann weder in Kilns noch in Haufen abgeröstet werden, weil das Erz beim Erhitzen durch Dekrepitiren zu feinem Pulver zerspringt. Man gattirte demnach früher die Beschickung aus geröstetem und rohem Erz so, dass der Rohstein zwischen 35 und 45 Proc. Kupfer hielt. Später erreichte man dieses Ziel mit grösserer Sicherheit durch Zuschlag von kupferreichen Schlichen, die in einem Flammofen abgeröstet wurden. Die Schlacke bei dieser Schmelzung soll 25 Proc. Kieselsäure halten, wonach der Zuschlag von geröstetem Kupferkniest eingerichtet wird. Ausserdem schlägt man bedeutende Mengen Schlacke von Kupfersteinschmelzen zu, deren Kupfergehalt (0,75 Proc.) dadurch theilweise gewonnen wird. Da diese Schlacken auf derselben Silicirungsstufe stehen, wie die zu erwartende Erzschlacke, übt sie nur eine solvirende, aber keine chemische Wirkung aus. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Beschickung besteht aus 100 Th. Erz, 20 Th. Kniest, 60 Th. Steinschlacke und 60 Th. mittelschwerem Koks.

Zum Rohschmelzen dienen vierformige Schachtöfen mit kreisrundem Querschnitt (Fig. 81 u. 82), welche als Sumpföfen zugestellt und zu beiden Seiten des Vorherdes mit Stichtiegeln versehen sind. Bei dieser Zustellung und der geringen Höhe der Oefen gelingt es trotz der eisenreichen Schlacke, Eisenausscheidungen zu vermeiden. Bei dem raschen Niedergehen der Beschickung (der Ofen setzt täglich bei einer Windpressung von 25 mm Quecksilbersäule 200 bis 210 Ctr. durch) bleibt die Gicht meist dunkel. Die Gichten werden nicht ganz horizontal eingetragen, sondern das Brennmaterial etwas mehr nach der Vorderwand, wo die stärkste Abkühlung stattfindet, aufgegeben; doch schmilzt man ohne Nase. Die Oefen machen Kampagnen von

etwa 6 Monaten. Wegen des hohen Schwefelgehaltes der Beschickung ist die Zinkverflüchtigung nur gering; das meiste Zink geht in den Rohstein und in die Schlacke, welche folgende Zusammensetzung haben:

Schlacke.		Rohstein.	
Kieselsäure	25,24 %	Eisen	25,54 %
Eisenoxydul	45,96 „	Zink	4,82 „
Zinkoxyd	6,40 „	Kupfer	41,36 „
Thonerde	14,00 „	Blei	3,87 „
Kalkerde	4,86 „	Schwefel	21,76 „
Kupfer	0,3 bis 0,5 „		

Die Röstung des Rohsteins in Kilns und dann in Haufen treibt man so weit wie möglich. Der Schwefelrückhalt beträgt nur 4 bis 5 Proc. und deckt das Kupfer nicht mehr, so dass gleichzeitig mit einem Koncentrationsstein von 65 bis 75 Proc. Kupfergehalt sich Schwarzkupfer

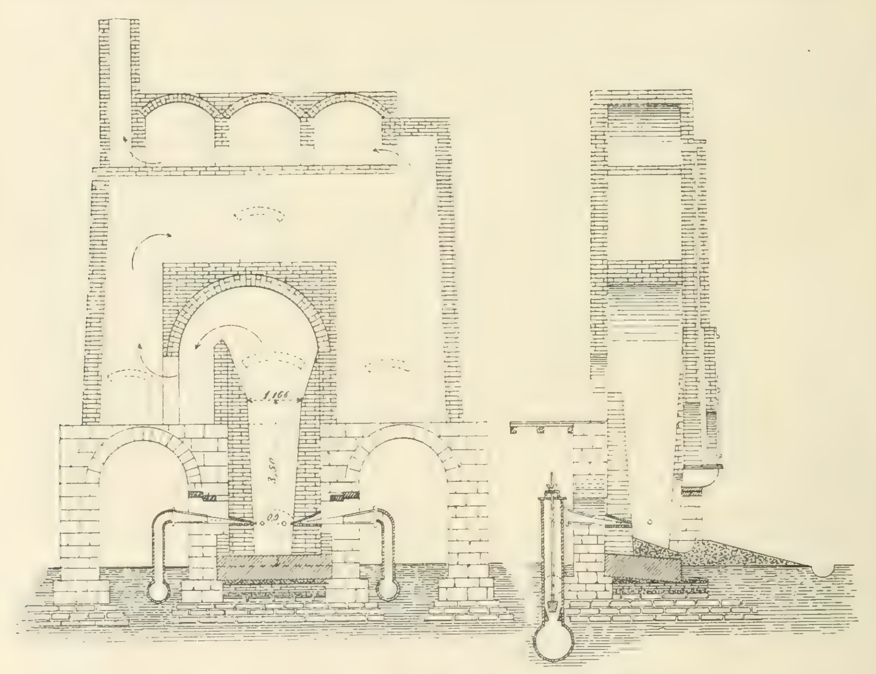


Fig. 81 u. 82. Unterharzer Schmelzofen für Kupfererze.

(Kupferboden) ausscheidet, welches jenem den ganzen Goldgehalt und um so mehr Silber entzieht, je reichlicher es fällt. Die Verschmelzung des gerösteten Rohsteins geschieht in den erwähnten zweiformigen Schachtöfen — doch nimmt man Flammöfen dafür in Aussicht — bei einer Beschickung von 38 bis 40 Th. Koks auf 100 Th. Stein unter Zuschlag von 30 bis 40 Proc. Kniest. Man schmilzt mit 0,1 m langer Nase bei 25 mm Windpressung. Das Schwarzkupfer ist mit Antimon verunreinigt und enthält 85 Proc. Kupfer nebst 0,15 bis 0,18 Proc. Silber. Die Schlacke und der Koncentrationsstein haben folgende Zusammensetzung:

Schlacke.		Koncentrationsstein.	
Kieselsäure	27,14 %	Kupfer	64,38 %
Eisenoxydul	47,93 „	Eisen	8,93 „
Zinkoxyd	1,24 „	Blei	2,95 „
Thonerde	17,82 „	Zink	1,34 „
Kalkerde	3,41 „	Schwefel	20,79 „
Kupfer	0,6 bis 0,8 „	Silber	0,047 „

Die silberreichen Kupferböden (einschliesslich des bei der Koncentration des Bleisteins fallenden speiseartigen Schwarzkupfers) werden in Spleissöfen (vrgl. Seite 282) bis zu einer gewissen Gare verblasen und dann granulirt, worauf aus den Granalien durch Schwefelsäurelaugung (vrgl. Seite 334) Kupfervitriol gewonnen wird, während die Edelmetalle im Rückstande bleiben. Ebenso wurde ausser dem silberhaltigen Cementkupfer, vor Einführung des Claudet'schen Verfahrens (vrgl. Silber), auch ein Theil des silberarmen aus dem Koncentrationsstein gewonnenen Kupfers behandelt, nachdem er in Flammöfen gar gemacht war, da die sorgfältigste Raffination desselben (nach englischer Methode) doch nur ein Kupfer von untergeordneter Qualität ergab. — Vor Einführung der elektrolytischen Raffination war man in Oker auf diesen Weg der Entsilberung des Kupfers angewiesen, weil die sulfatisirende Röstung (vrgl. Silber) wegen des Antimon- und Arsengehaltes des Kupfersteins ausgeschlossen war. Gegenwärtig giesst man das zur elektrolytischen Raffination bestimmte Garkupfer in Platten, welche in die Bäder eingehängt werden (vrgl. Seite 33 bis 39).

Schachtofenschmelzen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Neben Flammöfen nach englischem Muster (vrgl. Seite 303 u. 304) bedient man sich in Nordamerika vielfach der Schachtöfen zum Verschmelzen der Kupfererze. Besonders beliebt sind in Arizona die Wassermantelöfen, welche zuerst im Jahre 1852 in Norwegen angewandt, aber von Williams, dem Leiter der Copper Qeen-Hütte zu Bisbee in ihre jetzt gebräuchliche Form gebracht worden sind (Fig. 135; vrgl. auch Fig. 66 u. 67). Der ganze Schacht der kreisrunden, elliptischen oder rechteckigen Oefen besteht aus wassergekühlten Eisenplatten, das Gestell dagegen aus Chamotte. Man schmilzt mit kaltem Winde von 3/4 Pfund Pressung auf den Quadratzoll (engl.), welchen Baker- oder Roots-Gebläse liefern. Damit die Platten des Ofenschachtes nicht angegriffen werden, ist es nöthig, dem Wassermantel reichlich und stetig Wasser aus einem höher gelegenen Bassin oder durch eine Druckpumpe zuzuführen. Bei grossen Oefen pflegt der Wassermantel aus zerlegbaren Sektoren zusammengesetzt zu sein, welche auf Säulen ruhen. Die Abstichöffnungen für Schlacke und Kupfer befinden sich in gekühlten Kupferplatten. Die Schlacke wird in kurzen Zwischenräumen (5 bis 7 Min.) in viereckige Vorherde abgestochen, wo sie sich durch Saigerung in eine reichere und eine ärmere Parthie trennt; letztere mit 1,75 Proc. Kupfer geht auf die Halde. Das Kupfer wird etwa halbstündlich in rechteckige Töpfe, zu Barren von 250 bis 300 Pfund, abgestochen.

Das in Arizona erzeugte Kupfer ist sehr rein, da in den oberen Stockwerken der Lager fast ausschliesslich oxydische Kupfererze mit

8 bis 15 Proc. Kupfer vorkommen. Die Hütte zu Bisbee z. B. verschmilzt 8,5 procentige Erze ohne Zuschläge in kleinen, runden oder elliptischen Wassermantelöfen mit sechs Formen und erzielt ein arsenfreies Schwarzkupfer mit 97,5 bis 98 Proc. Kupfer, dessen Verunreinigungen grössesten Theiles aus Eisen bestehen. Vier dieser kleinen Oefen setzen in 24 Stunden 50 ts Erz bei einem Koksverbrauch von 15 Proc. durch. Die Gesammtkosten für das engl. Pfund Schwarzkupfer belaufen sich in Arizona auf 6 bis 7,5 Cts. (0,56 bis 0,70 Mark das Kilo), wozu noch 1,25 Cts. (0,12 Mark f. d. Kilo) Unkosten für Raffination, Fracht u. s. w. bis zum Verkauf auf dem Markt im Osten kommen.

Die zahlreichen Kupferhütten im Butte-Distrikt in Montana bedienen sich neben den Flammöfen gleichfalls der als Tiegelöfen zugestellten Wassermantelöfen; erstere werden vielfach zum Verschmelzen der bei der Aufbereitung gewonnenen Schliche benutzt, in letzteren verschmilzt man die groben in Kilns oder in Haufen gerösteten Erze unter Zuschlag von reichen Flammofenschlacken. Die Kosten der Kupfergewinnung im Butte-Distrikte werden im Durchschnitt zu 5,91 Cts. für das engl. Pfund (0,55 Mark f. d. Kilo) und nach Zuziehung von 1,8 Cts. Unkosten für Raffination, Fracht u. s. w. zu 7,71 Cts. (0,71 Mark) angegeben. Auf der Parrotthütte wird der Kupferstein mit Erfolg nach dem Verfahren von Manhès im Bessemerkonverter verblasen (vrgl. Seite 309 bis 315).

II. Verhüttung der Kupfererze in Flammöfen.

(Englischer Process).

Sämmtliche Operationen zur Gewinnung des Kupfers, das Schmelzen der Erze und Steine sowohl, wie ihre Röstung und endlich die Raffination des Schwarzkupfers werden beim englischen Verfahren in Flammöfen vorgenommen. Die Flammofenarbeit zum Zwecke der Erzeugung von Koncentrationsstein und die englische Raffinationsmethode haben die ihnen gebührende Anerkennung gefunden, indem sie immer mehr an Stelle der deutschen Methoden eingeführt werden. Die Verwendung des Flammofens aber zum Rösten von Erz und Stein, zum Rohsteinschmelzen etc. beruht auf englischer Gewohnheit, welche unterstützt wird durch ausserordentlich billige Preise für geeignete Steinkohlen (5 bis 6 Mark die Tonne) bei schlechten Kokskohlen.

Für das Rösten und Verschmelzen der Kupfererze im Flammofen lassen sich verschiedene vortheilhafte Seiten anführen. Der Flammofen ist geeignet bei Beschickungen, welche rasch abgeändert werden müssen, wie dies in Swansea beim Import der heterogensten Kupfererze aus allen Welttheilen in hervorragendem Maasse der Fall ist. Im Flammofen hat man die Hitze gut in der Hand (besonders im Gasflammofen) und kann beim Rösten und Schmelzen besser auf die Verflüchtigung und Verschlackung von Antimon und Arsen einwirken, wie dies in Kilns oder Schachtöfen der Fall ist. Dagegen sind eine ganze Reihe von Nachtheilen der Flammofenarbeit gegenüber der Schachtofenarbeit geltend zu machen. Die Anlage der Flammöfen, welche überall mit theuren feuerfesten Steinen ausgekleidet sein

müssen, ist an und für sich kostspieliger; durch den häufigen Temperaturwechsel aber werden auch bedeutende Reparaturkosten bedingt. Der Flammofen verlangt geübtere Arbeiter; vor allen Dingen aber ist der Aufwand an Brennmaterial ein ganz unverhältnissmässiger: im Flammofen kommen auf 1 Theil Brennstoff im Durchschnitt 2,2 Theile Beschickung, bei Schachtöfen dagegen 5,5 bis 9. Endlich ist der Kupferverlust beim Flammofenprocess ein bedeutender, indem viele Kupfersteinkörner in der meist schlecht geflossenen Schlacke stecken bleiben. Die Schlacke vom Erzschmelzen, welche auf die Halde gestürzt wird, enthält nach Percy mindestens 0,5 Proc. Kupfer.

Howe (Bulletin of the United-States Geological Survey **1855** Nr. 26. Washington, Gouvernement Printing office) macht als Vortheil des Flammofens noch geltend, dass sowohl kieselsäurereiche wie durch Thonerde, Kalk und Magnesia stark basische Erze ohne Zuschläge darin verarbeitet werden können, wenn auch keine völlig geschmolzene Schlacke erzielt wird, während im Schachtofen viel Flussmittel erforderlich sind. Für stark eisenoxydhaltige Erze räumt er übrigens dem Schachtofen mit Wasserkühlung den Vorzug ein.

Die englischen Flammofenprocesse zur Verhüttung von Kupfererzen sind Ende der fünfziger beziehungsweise Anfangs der sechziger Jahre von Le Play (Le Play, „Beschreibung der Hüttenprocesse, welche in Wales zur Darstellung des Kupfers ..." etc.) ... und J. Percy (John Percy, „Die Metallurgie", Bd. I) beschrieben worden. Seit jener Zeit ist die Flammofenarbeit in den Hauptzügen dieselbe geblieben, wenigstens sind keine wesentlichen Aenderungen bekannt geworden. Aus diesen Gründen soll der englische Kupferhüttenprocess nur kurz behandelt werden. Im übrigen ist auf die älteren Autoren zu verweisen.

Am grossartigsten ist die Kupferhüttenindustrie zu Swansea in Wales entwickelt, wo importirte Kupfererze, Kupfersteine und Rohkupfer aus allen Ländern (hauptsächlich aus Chile, Spanien, Nordamerika, Capland, Australien) in solchen Mengen verarbeitet werden, dass England lange Zeit hindurch den Kupfermarkt vollständig beherrschte und auch gegenwärtig noch den grössten Einfluss ausübt. Mittheilungen über diese Verhältnisse finden sich in einem Reisebericht von Leuschner in Eisleben. (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **1870**, Bd. **18**, 218 bis 234; vrgl. auch Statistik, Seite 262 u. 263.)

Im besten Falle sind bei reinen Erzen sechs Operationen erforderlich, um zum hammergaren Kupfer zu gelangen, nämlich:

1. Rösten der Erze (calcination),
2. Schmelzen des Erzrostes auf Rohstein (coarse metal),
3. Rösten des granulirten Rohsteins (calcination).
4. Schmelzen des Rohsteinrostes auf Koncentrationsstein (white metal),
5. Röstschmelzen (roasting) des Koncentrationssteins auf Rohkupfer (blister copper),
6. Raffiniren des Rohkupfers (refining) und Hammergarmachen (toughning).

Bei unreineren Erzen steigert sich die Zahl der Operationen und entsprechend die Zahl der Zwischenprodukte (blue metal, pimple metal etc.) bis zur Erzielung des Rohkupfers aus dem Rohstein.

Rösten der Erze. Das Erzrösten (calcination im Gegensatz zum Rösten des Koncentrationssteins, welches roasting heisst) wird in eigentlichen Röstflammöfen oder auch in den Rohschmelzöfen vorgenommen. Dieselben haben gewöhnlich vier Arbeitsthüren auf beiden Arbeitsseiten. Das Erz wird durch Rümpfe, über den vier Oeffnungen im Deckengewölbe (die mit den Arbeitsthüren korrespondiren und sonst durch Thonplatten geschlossen sind), auf den Herd herabgestürzt und später nach der Röstung durch andre, bis dahin gleichfalls verdeckte Oeffnungen, in vier gewölbte, mit der Esse durch Kanäle in Verbindung stehende Kammern unterhalb des Ofens befördert, bis die Entwicklung der schwefligsauren Dämpfe aufgehört hat. Die Feuerung befindet sich an einer Querseite. An die Feuerbrücke schliesst sich ein Gewölbe an, welches die nahe an der Feuerbrücke liegenden Erze vor Ueberhitzung schützen soll. Gegenüber der Feuerung führt der Fuchs in einen auf Eisenstäben ruhenden Kanal, welcher mehrere Oefen mit der Esse verbindet.

Ein solcher Ofen fasst bis 3 bis 7 ts Erz (mit 8 bis 10 Proc. Kupfer); deren Röstung 12 bis 14 Stunden in Anspruch nimmt. Die Temperatur des durch die Chargirung abgekühlten Ofens wird allmählig gesteigert, wobei durch zeitweiliges Durchkrücken nach und nach alle Theile an die Oberfläche kommen und der Wirkung der zuströmenden Luft ausgesetzt werden. Während der ganzen Dauer der Operation ist die Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass keine Klumpenbildung eintritt. Zu Ende der Röstung krückt man die Erze in die Gewölbe unter den Oefen, wo sie mit Wasser abgelöscht werden.

Die Reaktionen sind die früher bereits kennen gelernten, nur können sich bei der grösseren und gleichmässigeren Hitze und dem Wenden der Röstpost weniger Sulfate unzersetzt erhalten wie beim Haufenrösten.

Rohschmelzen. Das geröstete Erz wird in einem Schmelzofen (ore furnace) aus Dinassteinen, dessen Herdsohle aus reinstem Quarzsande lagenweise bis zu 0,5 m Stärke mit etwas Schlacke festgebrannt ist (vrgl. Fig. 87, 88 und 89), ausgebreitet. Als Zuschläge werden Schlacken von späteren Operationen gegeben. Bei dicht geschlossenen Thüren wird die Temperatur gesteigert, bis das Schäumen aufhört. Die Unreinigkeiten verschlacken sich mit Kieselsäure aus der Herdmasse. Nach fünf Stunden etwa ist die Beschickung niedergeschmolzen. Man rührt gut durch, um den Stein zu sammeln und die Schlacke (ore furnace slag) homogen zu machen.

Der Rohstein (coarse metal, auch Broncestein) mit etwa 35 Proc. Kupfer wird in Wasserbassins granulirt oder in Sandformen abgestochen. Er ist spröde und besitzt, ohne krystallinisch zu sein, einen mehr oder weniger körnigen Bruch. Eine Mittelprobe von 58 innerhalb 14 Tagen entnommenen Proben enthielt nach Le Play:

Kupfer	33,7 %	Arsen	0,3 %
Eisen	33,6 „	Schwefel	29,2 „
Nickel, Kobalt, Mangan	1,0 „	Schlacke, mechanisch eingemengt	1,1 „
Zinn	0,7 „		99,6 %

Die Schlacke enthält 0,5 Proc. Kupfer und wird auf die Halde gestürzt. Bei armen Erzen zieht man nach dem Einschmelzen die Schlacke ab und setzt eine zweite und dritte Charge nach, bis der Herd voll ist. Es kommt sehr auf die richtige Konsistenz der Schlacke an. Wenn sie zu dünnflüssig ist, läuft zu viel Stein mit ab, weil der Arbeiter beide nicht mehr genügend unterscheiden kann; wenn sie zu zäh ist, bleibt zu viel Stein darin hängen. Die Schlacke passirt nacheinander eine Anzahl von Sandformen an der unteren Seite des Ofens, wobei ein Theil des Steins in den vorderen aussaigert und nach dem Erkalten wieder gewonnen wird.

Rösten des Rohsteins. Der granulirte Rohstein wird sofort im Calcinirofen bei freiem Luftzutritt abgeröstet. Unter allmähliger Steigerung der Temperatur und fleissigem Umrühren nimmt diese Operation etwa 24 Stunden in Anspruch.

Koncentrationsschmelzen. Bei der Schmelzung des gerösteten Rohsteins werden kupferoxydreiche Erze und ebensolche Schlacken von den beiden nächsten Operationen (roaster und refinery slag) zugeschlagen. Man erzielt so einen Koncentrationsstein (metal), welcher mit ca. 75 Proc. Kupfer die specielle Beschaffenheit des weissen Steins (white metal) haben soll. Die Schlacke (metal slag), welche als Zuschlag beim Rohschmelzen dient, fliesst in viereckige Sandformen; auch der Stein wird auf der Seite des Stichloches in solche abgestochen.

Röstschmelzen des Koncentrationssteins. Die viereckigen Stücke des white metal werden in einen Schmelzofen zum Rösten (roasting) eingesetzt, der mit einer Sheffield'schen für den Luftzutritt eingerichteten Feuerbrücke versehen ist. Das Feuer wird so geleitet, dass nach 6 bis 8 Stunden das Einschmelzen vollendet ist. Während dieser ganzen Zeit wirkt die in der Feuerbrücke vorgewärmte Luft auf die Oberfläche des Steins ein, wo unter knisterndem Geräusch eine beständige Entwicklung von schwefliger Säure vor sich geht. Es findet offenbar ein ähnlicher Röstreaktionsprocess statt wie bei der Bleigewinnung (vrgl. Verhüttung der Bleierze in Herdöfen), indem die unter Einwirkung der Luft entstehenden Oxyde des Kupfers und sein Sulfat sich mit Halbschwefelkupfer zu metallischem Kupfer und schwefliger Säure umsetzen:

$$Cu_2S + 2CuO = Cu_4 + SO_2$$
$$Cu_2S + 2Cu_2O = Cu_6 + SO_2$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = Cu_3 + 2SO_2$$

Direkt nach dem Einschmelzen wird die Schlacke (roaster slag) zum ersten Male abgezogen. Wenn die Arbeit bis zu einem gewissen Punkte gediehen ist, stellt man zeitweilig das Feuern ein und ermässigt die Temperatur, bis der auf dem Bade schwimmende Stein erstarrt. Hierauf erhöht man die Temperatur wieder, worauf neuerdings (nach obigen Reaktionen) Kupfer reducirt wird. Dieses abwechselnde Erniedrigen und Erhöhen der Temperatur muss unter Umständen mehrmals wiederholt werden. Zuletzt werden die Luftzuführungsöffnungen geschlossen und stark gefeuert, dann die Schlacke

abgezogen und das Rohkupfer (blister copper) in Sandformen abgestochen. Nach Le Play ist dasselbe folgendermassen zusammengesetzt:

Kupfer	98,4 %	Zinn, Arsen	0,4 %
Eisen	0,7 „	Schwefel	0,2 „
Nickel, Kobalt, Mangan	0,3 „		100,0 %

Die Raffination des Rohkupfers. Die Raffinationsöfen sind den Schmelzöfen ähnlich, nur haben sie keine Beschickungsöffnungen in der Decke und keinen Stich. Eine Abbildung dieser Oefen nach der neuesten Konstruktion zeigen Fig. 90, 91 u. 92; daselbst ist auch die Raffination des Rohkupfers nach englischer Methode eingehend beschrieben.

Durch eine Thür in der Seitenwand werden 6 bis 8 ts Rohkupfer eingesetzt und nach dem Einschmelzen 15 Stunden der oxydirenden Wirkung der in den Ofen tretenden Luft ausgesetzt. Während dieser Periode des Garmachens (refining) bildet sich die Garschlacke (refinery slag) und ein übergares mit Kupferoxydul gesättigtes Kupfer (Garkupfer). Nachdem die Oberfläche des Bades von Schlacke befreit ist, schreitet man zum Hammergarmachen (toughning). Die Oberfläche des Metalls wird mit Anthracit oder Sandkohle bedeckt zur Reduktion des Kupferoxyduls, welche durch die spätere Einführung einer grünen birkenen oder eichenen Stange (pole) in das geschmolzene Metall vollendet wird. Die aus dem frischen Holze sich entwickelnden Gase setzen das Metallbad in lebhafte sprudelnde Bewegung und treiben die absorbirte schweflige Säure aus, welche ein Steigen des Kupfers beim Gusse veranlasst. Wenn die fortgesetzten Proben anzeigen, dass die Zähigkeit und Dichtigkeit des Kupfers ihr Maximum erreicht haben, erfolgt das Ausschöpfen und Giessen des hammergaren Kupfers, mit oder ohne vorhergehenden Bleizusatz, zu Blöcken oder zu Granalien, je nachdem das Raffinad zum Walzen und Hämmern, zum Drahtziehen (für technische Zwecke aller Art) oder zum Giessen für Messing verwendet werden soll. Diese Verhältnisse werden Seite 302 bis 307 näher erörtert.

Abänderungen. Der Koncentrationsstein, das eigentliche white metal, besteht fast nur aus Halbschwefelkupfer. Wenn nicht genügend oxydische Erze als Zuschläge vorhanden sind, so nimmt der Stein eine andere Beschaffenheit an: er wird kupferärmer und eisenreicher. Wegen seiner blauen Farbe heisst er blue metal. Man stellt ihn auch geflissentlich her, wenn die Erze unreiner sind, um bei einer neuen Röstreaktions-Schmelzung einen reinen weissen Extrastein zu gewinnen. Nach Le Play hatten Weisser Stein und Blauer Stein folgende Zusammensetzung: (Siehe nächste Seite).

Der Weisse Stein geht mit zunehmendem Eisengehalt ohne Grenze in den Blauen Stein über. Wird beim Koncentrationsschmelzen ein Ueberschuss von oxydischen Kupfererzen angewandt, so fällt ein Stein, der einen Ueberschuss an Kupfer (über Cu_2S) enthält. Derselbe heisst pimple metal und zeichnet sich durch zahlreiche,

	Weisser Stein (white metal)	Blauer Stein (blue metal)
Kupfer	77,4 %	56,7 %
Eisen	0,7 „	16,3 „
Nickel, Kobalt, Mangan	Spur	1,6 „
Zinn, Arsen	0,1 „	1,2 „
Schwefel	21,0 „	23,0 „
Schlacke-Sand	0,3 „	0,5 „
	99,5 %	99,3 %

kleine Auswüchse an der Oberfläche und eine blasige Beschaffenheit (Blasenstein) aus. In den Hohlräumen findet sich das Kupfer moosförmig ausgeschieden. In einem noch weiter vorgeschrittenen Stadium nennt man den Stein: close regule.

Best selected copper. Um ein ganz reines und damit besonders werthvolles Kupfer aus unreinen (Zinn, Arsen, Antimon, Nickel führenden) Erzen zu erzeugen, leitet man — bereits seit 1743 — die Arbeit so, dass beim Koncentrationsschmelzen in einer oder zwei Operationen die Hälfte der Beschickung sich als metallisches Kupfer (bottoms) abscheidet. Diese bottoms (Regulus) haben die Hauptmenge der Unreinigkeiten, besonders die obengenannten, in sich aufgenommen, während der nicht reducirte Stein (spongy regule, best regule) wegen seiner besonderen Reinheit ein vorzügliches Kupfer (best selected) liefert.

Abscheidung von Gold und Silber. Die Ansammlung der Edelmetalle bewirkt man durch wiederholtes Schmelzen von bottoms. Die ersten bottoms enthalten fast alles Gold und einen grossen Theil des Silbers, welches im Stein vorhanden war. Sie werden granulirt und die Granalien so lange geröstet, bis sie durch und durch in Oxyd übergegangen sind. Beim Verschmelzen des Rostes mit rohem Erz (von etwa 30 Proc. Schwefelgehalt) im Verhältniss von 3 : 5 fällt ein 40procentiger Kupferstein und eine kleine Menge zweiter bottom. Wenn dieser reich genug an Gold ist, wird die Scheidung vorgenommen; anderenfalls aber die Anreicherung fortgesetzt.

Der englische Flammofenprocess in überseeischen Ländern. Die Verhüttung von Kupfererzen in Flammöfen hat weite Verbreitung gefunden und steht in den englischen Kolonien: Australien, Südafrika, ferner in Chile und in den Vereinigten Staaten v. N.-A. in ausgedehnter Anwendung. Am Oberensee werden die, gediegenes Kupfer führenden Erze fast ausschliesslich in Flammöfen verschmolzen. Auf der bestsituirten Hütte der „Detroit and Lake Copper Co." bei Hancock daselbst sind 12 Flammöfen in Betrieb; der Selbstkostenpreis für 1 engl. Pfund Kupferraffinad beläuft sich auf 6 bis 7,5 Cts. (0,56 bis 0,69 Mark f. d. Kilogramm), während die weniger gut gelegenen Gruben um die Hälfte theurer arbeiten (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **1892**, 231 ff.).

In Nordamerika ist man mit den Dimensionen der Flammöfen weit über das in England übliche Maass hinausgegangen. Allgemein

ist die Länge des Herdes (in Swansea 2,75 bis 2,90 m) auf 3,36 m erhöht (bei demselben Querschnitt des Rostes von 1,07 bis 1,22 qm), und die Charge des Erzrostes von 2 bis 2,5 ts auf 3,75 bis 4,25 ts gebracht worden. Die Schmelzzeit von 4,5 bis 7 Stunden soll dabei nicht gestiegen sein. Die grössten Fortschritte hat man in dieser Beziehung auf den Boston- und Colorado-Werken in Colorado und auf den Anaconda-Werken in Montana gemacht, wo man auf ersteren den Herdquerschnitt der Röstöfen von 3,05 × 4,58 qm auf 4,27 × 6,32 qm erweitert und die tägliche Produktion von 16 auf 28 ts erhöht hat, wobei auf 1 t Stein 16 bis 18 ts Schlacken fallen (Eng. and Min. Journ. **1892**, Vol. **53**, No. 3). Einen Erzröstofen dieser Werke zeigen die Fig. 83 u. 84.

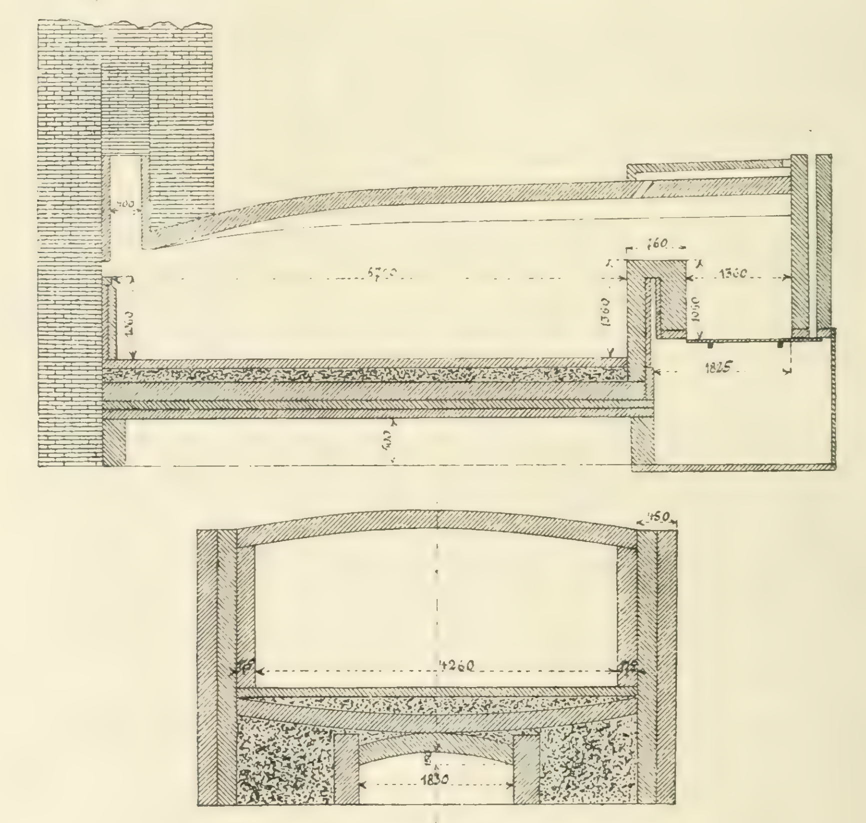


Fig. 83 u. 84. Flammofen zum Erzrösten.

III. Gewinnung des Kupfers in Schacht- und Flammöfen.

Im Mansfeld'schen ist zuerst der Schacht- und Flammofenprocess vereinigt angewandt worden, der erstere zum Rohschmelzen, der zweite zum Koncentriren des Rohsteins und zum Raffiniren. Manche andere Hütten wie Oker, Bischofshofen im Salzburgischen, Brixlegg in Tyrol, sind später gefolgt. Der Betrieb im Mansfeld'schen ist ein mustergültiger; deshalb soll auf diesen etwas näher eingegangen werden. Er reicht bis ins zwölfte Jahrhundert zurück

und war bis zum dreissigjährigen Kriege in den Händen der Grafen von Mansfeld. Gegenwärtig stammt über vier Fünftel der Produktion Deutschlands aus eigenen Erzen von dort. Man verschmilzt im Mansfeld'schen einen bituminösen Schiefer der Zechsteinformation. Derselbe bildet ein einziges (bis 1 m mächtiges) Flötz, welches auf eine mittlere Stärke von etwa 15 cm geschwefelte Kupfer- und Silbererze in abbauwürdiger Menge führt. Der Durchschnittsgehalt von 1880 beträgt 2,75 Proc. Kupfer und 0,014 Proc. Silber. Ausbeutung auf nassem Wege ist nicht möglich wegen des ca. 30 Proc. betragenden Gehaltes an Basen; Anreicherung durch Aufbereitung ebensowenig wegen der feinen Vertheilung des Erzes. Die Möglichkeit, diese armen Erze auf trockenem Wege zu verhütten, beruht lediglich darauf, dass sie bei richtiger Gattirung selbstgehende sind: dass nämlich den 30 Proc. Basen 33 Proc. Kieselsäure gegenüberstehen, weshalb sie ohne Zuschläge verschmolzen werden können. Trotzdem ist das Rohsteinschmelzen, aller Vervollkommnungen der Oefen und des Betriebes ungeachtet, sehr kostspielig — es erfordert einschliesslich des Abröstens 13,3 ts Brennstoff und 27 Arbeitsschichten, auf die Tonne Kupferraffinad berechnet — da bei der Verhüttung von 470000 ts Schiefer (für 1888) nur 38000 ts Rohstein fallen, während durch die riesigen Schlackenmassen ein unvermeidlicher Verlust von ca. 10 Proc. des ursprünglichen Kupfergehaltes (entsprechend 1290 ts Kupfer) stattfindet.

Obgleich die Erze an und für sich schon rein sind, führte man die Koncentration des Rohsteins durch den Flammofenprocess ein, weil für die nachfolgende sulfatisirende Röstung nach Ziervogel der Spur- oder Koncentrationsstein möglichst rein und von gleichmässiger Zusammensetzung sein muss.

In den Kupferschiefern finden sich die geschwefelten Erze hauptsächlich als Kupferkies, Buntkupfererz und Schwefelkies, seltener als Kupferglanz; untergeordnet findet sich Bleiglanz, Zinkblende und Rothnickelkies. Wegen der ungleichmässigen Vertheilung des Erzes ist ein sorgfältiges Probenehmen erforderlich. Auf den Rohhütten wendet man die kolorimetrische Probe (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw., Bd. **17**, 431) an, um eine Uebersicht über die angelieferten Massen zu haben; im Laboratorium zu Eisleben dagegen benutzt man nur die elektrolytische Kupferprobe (Z. f. B., H. u. S., Bd. **20**, 41), welche einem Preisausschreiben der Mansfelder Gewerkschaft ihren Ursprung verdankt.

Das Rösten der Kupferschiefer. Es ist dies eigentlich ein Brennen, denn es ist weniger die Beseitigung von Schwefel beabsichtigt, als die Zerstörung des Bitumengehaltes, welcher einen unreinen Schmelzgang bewirkt. Auch das Austreiben der Kohlensäure, das Mürbebrennen der Schiefer und die Bildung von Silikaten durch Sinterung bedingen eine wesentliche Erleichterung der Schlackenbildung und der Schmelzarbeit.

Die Schiefer werden in freien, schmalen Haufen bis 60 m lang und bis 5 m hoch aufgestürzt. Wenig Brennmaterial, welches die Entzündung vermittelt, genügt; darauf brennen die Haufen durch

ihren Bitumengehalt in 4 bis 6 Wochen zu Ende, wobei sie 8 bis 20 Proc. ihres Gewichtes verlieren.

Es folgen hier einige Analysen von ungebrannten und gebrannten, aus verschiedenen Revieren stammenden Schiefern („Der Kupferschieferbergbau und der Hüttenbetrieb zur Verarbeitung der gewonnenen Minern" etc. Gewidmet den Theilnehmern des IV. Allgemeinen deutschen Bergmannstages zu Halle an der Saale 1889): die ersteren nach Scheerer aus dem II. Semester 1879, die anderen nach Grunow sind älteren Datums:

Ungebrannte Schiefer.

	Otto-Schacht rechter Flügel	Otto-Schacht linker Flügel	Ernst-Schacht linker Flügel	Glückhilf-Schacht linker Flügel
Kieselsäure	38,42 %	32,87 %	33,15 %	29,22 %
Thonerde	15,93 „	11,28 „	12,90 „	11,76 „
Kalkerde	10,93 „	14,31 „	14,39 „	12,66 „
Magnesia	3,53 „	4,53 „	2,32 „	2,25 „
Kohlensäure	7,02 „	13,51 „	10,47 „	9,43 „
Eisen	1,81 „	0,85 „	3,31 „	2,97 „
Kupfer	2,01 „	2,93 „	2,90 „	2,88 „
Silber	0,015 „	0,010 „	0,016 „	0,021 „
Schwefel	3,18 „	3,96 „	2,15 „	4,97 „
Bitumen als Glühverlust	14,63 „	14,07 „	9,89 „	17,21 „

Zink, Blei, Mangan, Nickel, Kobalt wurden nicht bestimmt.

Gebrannte Schiefer

	vom Revier XXXI	vom Revier Schafbreite	vom Revier Glückauf	vom Sangerhäuser Revier
Kieselsäure	49,00 %	50,00 %	49,20 %	52,92 %
Thonerde	15,31 „	18,00 „	16,00 „	15,67 „
Eisenoxyd	8,00 „	8,00 „	8,00 „	8,00 „
Kalkerde	18,10 „	13,20 „	15,60 „	9,99 „
Magnesia	4,14 „	3,30 „	4,50 „	4,65 „

Die Schwefelmetalle wurden nicht bestimmt.

Das Rohschmelzen. Die gebrannten Schiefer werden ohne vorherige Möllerung durch Dampfaufzüge auf die Gicht befördert und dort mit bestem westfälischem Koks (125 bis 200 kg auf die Tonne Schiefer) aufgegeben. Hinsichtlich der Zustellung sind zwei Arten von Oefen im Gebrauch: bei den einen auf der Kupferkammerhütte und Krughütte (Fig. 85 u. 86) findet die Absaigerung des Kupfersteins von der Schlacke im Ofensumpfe statt, während die Schlacke durch eine 60 cm über der Ofensohle gelegene Lürmann'sche Schlackenform kontinuirlich abfliesst, bei den anderen auf der Kochhütte und Eckardthütte fliesst Schlacke und Stein gemeinsam von der Ofensohle in zwei Vorherde, wo ihre Trennung erfolgt.

Die Schlacke, welche möglichst dünnflüssig gehalten wird, fliesst zunächst in eiserne Vorherde, um den mitgerissenen Theilchen Kupferstein Gelegenheit zu geben, abzusaigern. In Wirklichkeit bilden auch nicht mechanische Einschlüsse von Stein, sondern als

kieselsaures Kupferoxydul verschlacktes Kupfer die Hauptquelle des etwa 10 Proc. betragenden Verlustes.

Man ist im Mansfeld'schen mit der Vergrösserung der Oefen immer weiter vorgeschritten. Die gegenwärtig benutzten Hochöfen (Fig. 85 u. 86) haben bis 1,8 m Weite im Gestell, bei einer Höhe bis

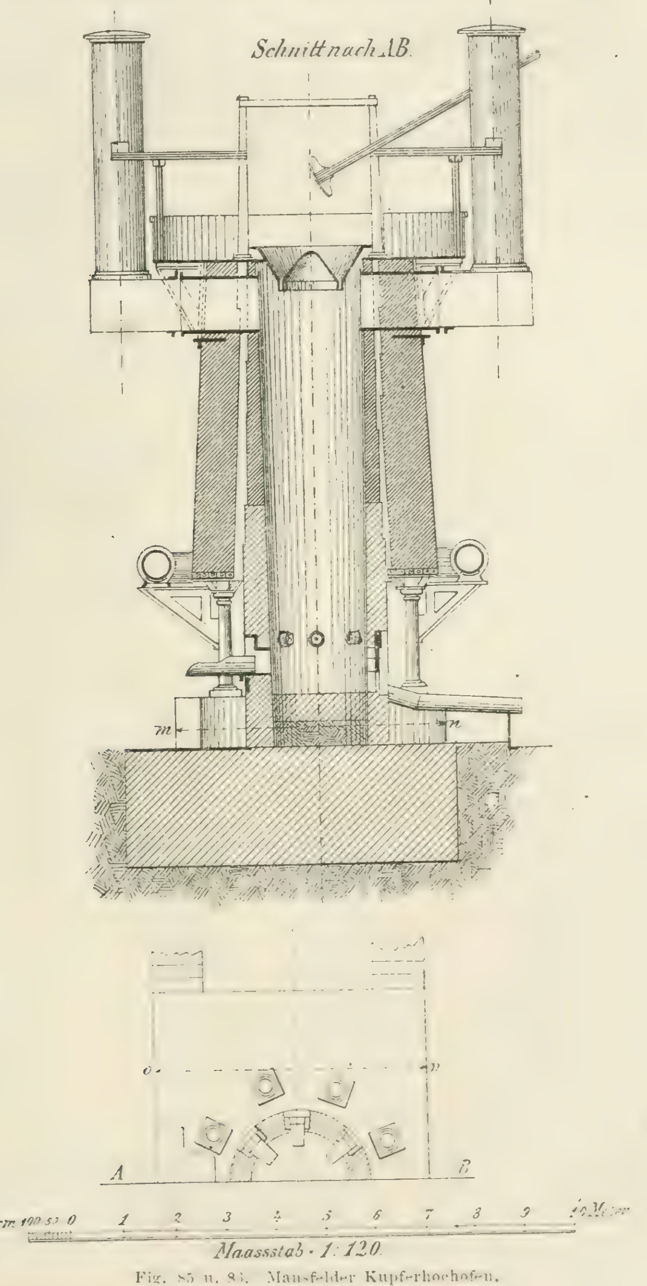


Fig. 85 u. 86. Mansfelder Kupferhochofen.

zu 10 m. Die Beschickung geschieht durch Langen'sche Schüttapparate oder Parry'sche Trichter. Die Gichtgase werden abgezogen und dienen nach der Reinigung zur Kesselheizung oder zur Erhitzung des Gebläsewindes. Die Formen ragen weit in den Ofen vor, so dass im Fokus eine bedeutende Wärmewirkung stattfindet. Natürlich wird bei einem solchen Schmelzbetriebe leicht Eisen reducirt; allein man hat trotzdem mit der Sauenbildung nicht so viel zu thun wie früher, weil der überhitzte Stein das gelöste Eisen nicht so leicht ausscheidet. Derselbe wird von Zeit zu Zeit aus dem Ofensumpf oder dem Vorherd in Betten, deren Sohle aus Eisenplatten besteht, abgestochen.

Der Silicirungsgrad der Schlacke liegt zwischen Singulo- und Bisilikat. Sie hat ein spec. Gew. von 2,5 bis 3,0. (Rammelsberg's Metallurgie, pag. 224.) Nach Durchschnittsproben aus dem December 1883 ist (nach obiger Quelle, Seite 304) die Zusammensetzung folgende:

	Rohschlacke von			
	Krughütte	Kochhütte	Eckardthütte	Kupferkammerhütte
Kieselsäure . .	47,630 %	48,465 %	46,390 %	46,810 %
Thonerde . . .	14,825 „	17,001 „	16,525 „	17,636 „
Kalkerde . . .	18,350 „	23,187 „	21,510 „	19,815 „
Magnesia . . .	6,732 „	2,220 „	0,847 „	3,677 „
Kupferoxydul . .	0,289 „	0,277 „	0,300 „	0,333 „
Bleioxyd . . .	0,232 „	0,118 „	Spur	0,065 „
Eisenoxydul . .	4,725 „	4,643 „	2,768 „	7,213 „
Zinkoxyd . . .	1,165 „	0,692 „	0,934 „	2,056 „
Manganoxydul .	0,697 „	0,328 „	0,744 „	0,827 „
Nickel-Kobaltoxydul	0,063 „	Spur	Spur	0,038 „

Der Rohstein enthält 30 bis 50 Proc. Kupfer und 0,1 bis 0,3 Proc. Silber. Er hat ein eisengraues bis bläulichweisses Aussehen und ein sp. Gew. von 4,7 bis 4,8. Nach Jahresdurchschnittsproben waren die Kupfersteine der verschiedenen Hütten im Jahre 1888 folgendermassen zusammengesetzt:

	Rohstein von			
	Krughütte	Kochhütte	Eckardthütte	Kupferkammerhütte
Kupfer .	41,360 %	44,500 %	46,300 %	39,000 %
Silber .	0,226 „	0,255 „	0,266 „	0,240 „
Blei . .	0,537 „	0,675 „	0,745 „	0,600 „
Eisen .	24,325 „	20,970 „	21,867 „	21,560 „
Mangan	0,850 „	1,080 „	0,533 „	0,648 „
Zink . .	3,711 „	2,412 „	2,867 „	7,020 „
Nickel .	0,300 „	0,205 „	0,327 „	0,398 „
Kobalt .	0,292 „	0,141 „	0,283 „	0,366 „
Arsen .	0,080 „	0,086 „	0,106 „	0,120 „
Schwefel	25,815 „	25,368 „	24,401 „	26,229 „

Das Rösten des Rohsteins und das Koncentrationsschmelzen (Spurarbeit). Die Röstung, welche den Zweck hat, den Schwefelgehalt soweit zu vermindern als zur Spursteinbildung nöthig ist, wird in 3,2 m hohen Kilns vorgenommen. (Fig. 73 u. 74.) Die Röstgase enthalten 4 bis 5 Proc. schweflige Säure und werden in Blei-

kammern auf Schwefelsäure verarbeitet. Jeder Kilnsschacht fasst 10 ts Röstbeschickung in 30 bis 50 cbcm grossen Stücken und liefert pro Tag bei zweimaliger Entladung 1,25 bis 1,50 ts spurreifen Rost, welcher Spurstein von 74 bis 75 Proc. Kupfer giebt. Seit etwa 5 Jahren wird ein Theil des Rohsteins weiter abgeröstet, indem nur alle 18 Stunden spurreifer Rost gezogen wird. Beim Spuren fällt alsdann ein Extrastein mit 78,5 bis 79,8 Proc. Kupfer und nickelreiches Bodenkupfer mit 0,9 bis 1 Proc. Silber und 0,00008 bis 0,00011 Proc. Gold, welches der elektrolytischen Raffination unterworfen wird.

Das Spuren des Rosts geschieht zu Kupferkammerhütte in 10, zu Eckardthütte in 8 Flammöfen, welche nach englischen Erfahrungen theils mit Treppen- theils mit Klinkerrosten eingerichtet sind. Die Konstruktion der Oefen von Eckardthütte zeigen die Figuren 87, 88 u. 89. Die 20 bis 22 cm starke Herdsohle aus Quarzsand oder gepochtem Quarz wird in drei Lagen bei starker Glut fest eingebrannt und bildet eine nach der Feuerbrücke und den Herdwänden etwas ansteigende und nach dem Stiche abfallende Mulde. Das Brennmaterial — westfälische Steinkohle von der Zeche Massen — wird von oben dicht an der Rückwand durch Schüttrumpf, die Schmelzbeschickung durch Fülltrichter aufgegeben. Sämmtliche mit der Flamme in Berührung kommende Ofentheile werden aus feuerfesten Quarzsteinen hergestellt. Ueber der Feuerbrücke befinden sich bei allen Oefen Luftzutrittöffnungen, um die Feuergase vollständig zu verbrennen.

Die Charge beim gewöhnlichen Spuren besteht aus 2,2 bis 2,8 ts Spurrost und 60 bis 80 kg Quarzsand, dazu kommt noch das unreine Spurgekrätz; bei der Bottomarbeit ist die Charge an Spurrost um 0,2 bis 0,3 ts kleiner und der Zuschlag an Quarzsand um 20 kg grösser. Sobald die Schmelzpost auf dem Herd ausgebreitet ist, werden die Thüren des Schmelzraumes verschmiert und die Feuerung so geleitet, dass in demselben rasch eine hohe Temperatur erreicht wird. Nach Verlauf von 3 bis 3,5 Stunden wird das noch dickbreiige Schmelzgut zur Beförderung des Einschmelzens mit starken eisernen Kratzen wiederholt durchgerührt, bis nach 6 bis 9 Stunden die Charge durchaus dünnflüssig geworden ist. Alsdann wird das Stichloch an der tiefsten Stelle geöffnet, worauf zunächst beim Bodenschmelzen das metallische Kupfer in kleinen gusseisernen Töpfen aufgefangen, dann der Spurstein auf einem aus Gusseisen gebildeten Abstichbett von 6 bis 7 qm Fläche zu einer 4 bis 5 cm starken Platte ausgebreitet und endlich die Schlacke, wenn sie auszufliessen beginnt, durch eine vorgelegte Rinne einer Reihe von 6 bis 8 terrassenartig aufgestellten gusseisernen Töpfen zugeführt wird.

Auf Eckardthütte, wo der kupferreichere und zugleich zinkärmere Rost verarbeitet wird, ist die Spurschlacke meist so dünnflüssig, dass sie mit dem Spursteine zugleich abfliesst und sich in den eisernen Töpfen vollkommen von demselben separirt; auf Kupferkammerhütte aber, wo man den kupferärmeren und zinkreicheren Theil der Produktion spurt, bleibt die Schlacke so zähflüssig, dass häufig der grössere Theil mit der Kratze in vorgefahrene Töpfe gezogen werden muss. Da die Saigerung unter diesen Verhältnissen nur sehr unvollständig erfolgen kann, wird diese an eingesprengten Spursteinkörnern reiche Schlacke beim Schieferschmelzen wieder mit

Fig. 87 u. 88. Mansfelder Flammofen zum Koncentrationsschmelzen.

aufgegeben. Auch sonst beeinflusst die Beschaffenheit des Spurrostes die Leistungen beim Koncentrationsschmelzen in auffallender Weise. So hat nach der obigen Quelle im Jahre 1888 durchschnittlich betragen:

	beim gewöhnlichen Spuren zu		bei der Bottom-Arbeit zu	
	Kupferkammerhütte	Eckardthütte	Kupferkammerhütte	Eckardthütte
die tägliche Leistung eines Spurofens an Rost in Tonnen	8,97	10,49	7.79	8,81
der Verbrauch an Steinkohlen für die Tonne Rost in Centnern	10,05	8,57	11,35	9,98.

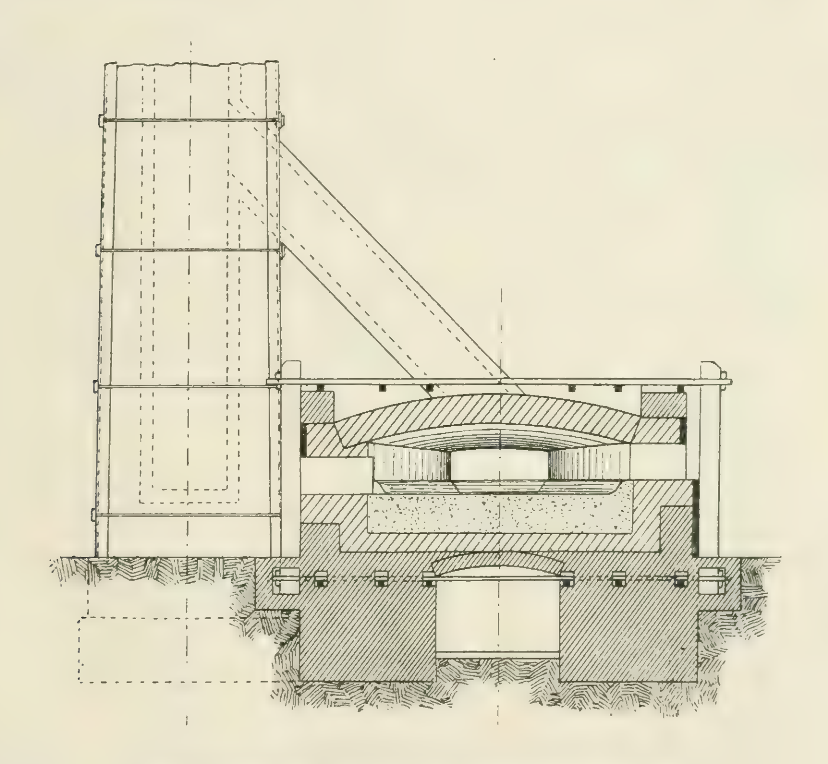


Fig. 89. Mansfelder Flammofen zum Koncentrationsschmelzen.

Das flache Ausbreiten des Spursteins beim Abstich ist von besonderer Bedeutung, da sich bei rascher Abkühlung kein metallisches Silber ausscheidet, wie es bei langsamer (z. B. in Töpfen) der Fall ist. Dieser Theil des Silbers entzieht sich der Sulfatisirung und geht dadurch vollständig verloren. Beide Arten von Spurstein werden auf der Gottesbelohnungshütte nach dem Ziervogelschen Processe (vrgl. Silber) entsilbert.

Der gewöhnliche Spurstein war im April 1881 folgendermassen zusammengesetzt:

	Spurstein von	
	Kupferkammerhütte	Eckardthütte
Kupfer	73,320 %	74,512 %
Silber	0,427 „	0,429 „
Blei	0,816 „	0,557 „
Eisen	2,590 „	2,870 „
Nickel	0,536 „	0,304 „
Kobalt	0,178 „	0,187 „
Zink	1,378 „	0,514 „
Mangan	0,011 „	0,010 „
	79,256 %	79,383 %

Schwefel ca. 20 %.

Versuche, den flüssigen Rohstein durch metallisches Eisen zu entzinken, sind auf der Kupferkammerhütte in grösserem Massstabe gemacht worden, doch ist nichts über die praktische Tragweite derselben bekannt geworden. (Paul Jungfer, „Der gegenwärtige Mansfelder Hüttenprocess" etc. Verlag von Craz u. Gerlach. Freiberg in Sachsen.)

Die Spurschlacke hatte nach älteren Analysen folgende Zusammensetzung:

	Spurschlacke von	
	Kupferkammerhütte	Eckardthütte
Kieselsäure	20,193 %	17,155 %
Thonerde	3,500 „	2,280 „
Kalkerde	4,733 „	3,946 „
Magnesia	0,915 „	1,054 „
Eisenoxydul	50,328 „	48,717 „
Bleioxyd	0,218 „	0,300 „
Zinkoxyd	2,006 „	2,666 „
Kobalt- und Nickeloxydul	0,200 „	0,360 „
Manganoxydul	5,110 „	3,481 „
Kupfer	9,900 „	14,800 „
Silber	0,028 „	0,050 „
Schwefel	1,556 „	2,838 „
	98,687 %	97,647 %

Alkalien sind nicht bestimmt.

Der Raffinationsprocess im Flammofen. An die Stelle des Garherdes und der alten Mansfelder Raffiniröfen (B. H. Z. **1861**), ist der Flammofen nach englischem Vorbilde getreten, wie ihn Fig. 90, 91 und 92 darstellt. Von diesen sind gegenwärtig 8 vorhanden und 5 bis 6 gleichzeitig in Betrieb. Eine Charge dauert 24 Stunden.

Die Gottesbelohnungshütte liefert die entsilberten Rückstände des Spursteins, welche grösstenteils aus Kupferoxyd bestehen und die Verunreinigungen als Oxyde, Sulfate und Sulfurete enthalten, in feuchtem Zustande an die Raffinirhütte ab, wo sie nach einigem Lagern 18 Stunden auf den mit gusseisernen Platten abgedeckten Flugstaubkammern der Raffiniröfen getrocknet und, nach Vermischung mit 8,7 bis 9 Proc. klarer Steinkohle, in Posten von 10ts durch Trichter in den etwas verschlagenen Ofen chargirt werden.

Nach dem Verschmieren der Thüren des Ofens mit Lehm steigert

man die Temperatur. Das Kupferoxyd wird durch den eingemengten Kohlenstoff reducirt und beim Einschmelzen ein grosser Theil der Verunreinigungen durch den Aschengehalt der Steinkohle und das saure Herdfutter verschlackt. Der Kohlenzuschlag wird sorgfältig so bemessen, dass diese Verschlackung möglichst vollständig erfolgt,

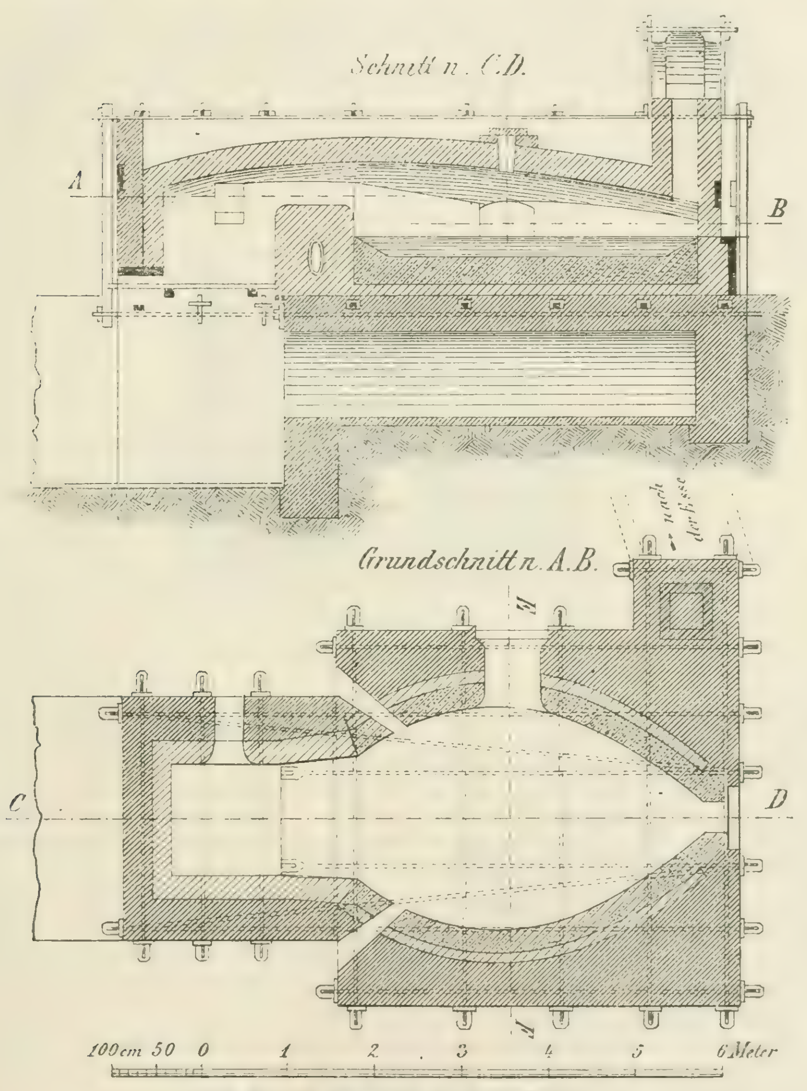


Fig. 90 u. 91. Mansfelder Kupfer-Raffiniröfen.

ohne zugleich zu viel Kupfer in die Krätze überzuführen. Nach 9 bis 10 Stunden ist das Einschmelzen beendigt und es erfolgt bei möglichst hoher Temperatur das etwa eine Stunde in Anspruch nehmende Ziehen der schlecht geflossenen Schlacke (Raffinirkrätze No. I), welche eine grüne oder schwarze Farbe hat.

Der Bruch der Löffelprobe in diesem Stadium zeigt bereits kupferrothe Farbe und ist voll Poren durch schweflige Säure.

Bis zur Rohgare ist noch ein 5,5 bis 6 Stunden in Anspruch nehmendes Oxydiren erforderlich, um das Bad weiter zu reinigen. Man unterscheidet drei Phasen in diesem Zeitraume: Das Verblasen, das Braten und das Oxydiren.

In der Verblaseperiode lässt man bei geöffneten Thüren die Luft durch die Zuführungskanäle auf das Bad streichen. Es steigen Dämpfe auf von schwefliger Säure, Blei, Zink, welche durch Oxydation des letzteren bald undurchsichtig werden. Die Reinigung bei diesem

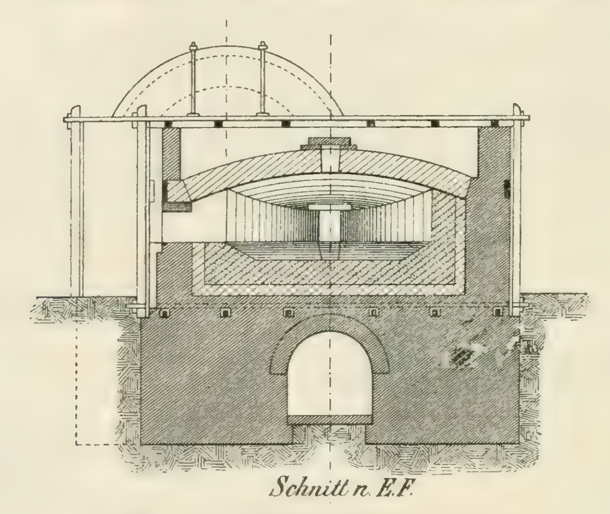


Fig. 92. Mansfelder Kupfer-Raffinirofen.

oxydirenden Schmelzen, soweit sie nicht durch Verflüchtigung (Pb, Zn, As, Sb) unterstützt wird, ist einerseits abhängig von der Verwandtschaft der verunreinigenden Metalle zum Sauerstoff, andererseits von ihrer Neigung, sich mit Kupfer zu legiren. Am leichtesten ist Mangan und Eisen zu entfernen, die übrigen etwa in der Reihenfolge Blei, Zink, Zinn, Kobalt, Arsen, Antimon, Nickel, Wismuth. Alle diese Stoffe einschliesslich des Schwefels müssen bis auf geringe die technische Verwendbarkeit (vrgl. Eigenschaften der Raffinadkupfer) nicht mehr beeinträchtigende Mengen entfernt werden. Die Mansfelder Kupfer sind frei von den schädlichsten Beimengungen (Bi, Sb); sie enthalten nur Spuren von Arsen und sind deshalb verhältnissmässig leicht zu raffiniren.

Die Oxydation findet zunächst nur an der Oberfläche statt und wird unterstützt durch das Aufsteigen der specifisch leichteren Legirungen; allmählig aber nimmt die Bildung von Kupferoxydul zu, welches theilweise in die Schlacke geht, theilweise aber vom Kupfer gelöst wird und die Oxydation durch Uebertragung des Sauerstoffs auf die unedleren Metalle in das Innere des Bades ausdehnt.

Das Verblasen dauert 1,5 bis 2 Stunden. Während dieser Zeit werden die braungefärbten Krätzen immer von neuem abgezogen. Zuletzt lässt ihre Bildung wie auch das Aufsteigen von Dämpfen

nach, denn die unedlen Metalle sind bereits grösstentheils entfernt; dagegen beginnt ein Aufwallen der jetzt schon meergrünen Metalloberfläche durch zahlreiche Blasen von schwefliger Säure.

In der Bratperiode, welche in der Regel 2 bis 2,5 Stunden dauert, wird hauptsächlich der Schwefel entfernt. Derselbe hat schon während des ganzen Raffinationsprocesses abgenommen, indem ein Theil sich direkt mit Sauerstoff verbunden hat ($Cu_2S + O_2 = Cu_2 + SO_2$). Nach Verschlackung der oxydirbaren Metalle bedeckt sich das Bad immer mehr mit dünnflüssigem, rothem Kupferoxydul, von welchem ein Theil im Bade gelöst wird, und es greift jetzt vorwiegend die Reaktion $Cu_2S + 2Cu_2O = Cu_6 + SO_2$ platz, zu der noch $Cu_2S + 2PbO = Cu_2 + Pb_2 + SO_2$ hinzutritt, während FeO, MnO, ZnO unwirksam bleiben. Anfangs absorbirt das Kupfer die gebildete schweflige Säure, in gleicher Weise wie das Silber Sauerstoff absorbirt. Sobald es aber damit gesättigt ist, beginnt die weiter entstehende zu entweichen, und wenn ihre Bildung in Menge erfolgt — wie es eben in der Bratperiode der Fall ist — so geschieht dies unter lebhaftem, geräuschvollem Aufwallen des Metallbades, wobei ein Aufwerfen von zahlreichen Kupfertröpfchen stattfindet. Man hat diese Erscheinung das Sprühen des Kupfers genannt. Wenn dasselbe nachlässt und nur noch vereinzelte kleine Bläschen aufsteigen, ist das Bad noch keineswegs frei von Halbschwefelkupfer. Die letzten Reste des Schwefels — von dem schon 0,05 Proc. im Raffinad ausgeprägten Kaltbruch veranlassen — werden erst in der sogenannten Oxydationsperiode durch weitere Einwirkung des Kupferoxyduls beseitigt.

Während des Bratens steigen die Löffelproben in ihrer Mitte, durch Entweichen der absorbirten schwefligen Säure, schaumartig auf. Während der Oxydationsperiode nimmt diese Erscheinung immer mehr ab. Anfangs bilden sich noch kraterartige Erhebungen ähnlich wie beim Spratzen des Silbers; zuletzt aber nehmen die Blasenräume ab und die Oberfläche der Probe gestaltet sich konvex. Sie hat dabei eine dunkelrothe, von Kupferoxydul herrührende Farbe.

Das Kupfer hat jetzt die Rohgare erreicht. Es ist mit Sauerstoff überladen und entspricht dem früher in Herden erzeugten Garkupfer. Die Reduktion des überschüssigen Kupferoxyduls und die Entfernung der noch zurückgehaltenen schwefligen Säure sind die Hauptzwecke des nunmehr erfolgenden Dichtpolens. Zu dem Ende wird ein 7 bis 8 m langer Stamm von beliebigem grünen Holze bei offenen Luftzuführungsöffnungen so in das Metallbad gebracht, dass durch Unterstützung des aussen bleibenden Theiles das eine Stammende sich fest auf die Herdsohle stüzt, während der Baum an die obere Kante der Arbeitsöffnung gepresst wird. Beim Versengen des frischen Holzes entwickeln sich Wasserdampf, Kohlenoxydgas sowie Kohlenwasserstoffe und setzen das Bad in lebhaft sprudelnde Bewegung. Die Wirkung ist theils eine mechanische, indem diese Gase die schweflige Säure verdrängen und austreiben, theils eine chemische, indem Kupferoxydul durch jene Gase reducirt wird. Der Wasserdampf befördert überdies die weitere Reinigung durch Oxydation, gerade wie beim Cordurié-Verfahren (vrgl. Blei).

Schon wenige Minuten nach Beginn des Polens hört das Steigen auf. Auf der dunkelrothen Bruchfläche zeigen sich anfänglich noch

radial angeordnete, kanalartige Hohlräume mit stark gelben Wandungen, zuletzt verschwinden die Blasen gänzlich; der Bruch wird lichter roth und die stängelige Struktur geht allmählig in eine gleichmässigere, feinkörnige bis feinfaserige über.

Wenn die letzten Spuren von schwefliger Säure verschwunden sind, bedeckt man zur Verhinderung weiterer Oxydation das Metallbad mit harten Holzkohlen und erhöht bei geschlossenen Thüren die Hitze so weit wie es zum Ausschöpfen nöthig ist. Es folgt dann noch ein kurzes, 15 bis 25 Minuten währendes Zähepolen, um das Kupfer möglichst oxydulfrei zu erhalten. Die reducirende Wirkung der Gase wird durch die Holzkohlen, mit denen das Bad bedeckt bleibt, unterstützt. Die Farbe der Proben wird immer heller und der Glanz nimmt zu, bis sie zuletzt das bekannte zarte Kupferroth und seidenartigen Metallglanz zeigen. Das Raffinad ist von ausserordentlicher Zähigkeit. Seine Struktur ist dabei durchweg feinkörnig; auch fällt die Oberfläche nicht mehr ein, was bei oxydulreicherem Kupfer stets zu beobachten ist. Spuren von Oxydul sind auch dann noch vorhanden.

Das Polen muss jetzt sofort unterbrochen werden; bei längerer Fortsetzung wird das Kupfer überpolt. Es zeigen sich nach völliger Beseitigung des Oxyduls im oberen Theile der Bruchproben alsbald glänzende weisse Streifen, die an Ausdehnung gewinnen und später wird die Kontinuität wieder durch innere Hohlräume unterbrochen. Diese Erscheinung hat ihren Grund darin, dass geschmolzenes Kupfer Kohlenoxyd und Wasserstoff aus den Polgasen grade so wie schweflige Säure absorbirt und beim Erstarren entlässt. (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **1874**, 132 ff: „Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers", von Dr. W. Stahl, Clausthal). So lange das Kupfer oxydulhaltig ist, macht die Reduktion desselben ($Cu_2O + H_2 = Cu_2 + H_2O$; $Cu_2O + CO = Cu_2 + CO_2$) jene Gase unschädlich. Kohlensäure wird vom Kupfer nicht aufgenommen.

Das Ausschöpfen mit grossen Löffeln in beliebige Formen nimmt 2 bis 2,5 Stunden in Anspruch. Das Bad bleibt, während dasselbe vorgenommen wird, mit Holzkohlen bedeckt, allein häufig geht das Kupfer durch Aufnahme von Sauerstoff zurück und muss dann neuerdings zähe gepolt werden.

Das Kupferraffinad ist nach Angaben der Mansfelder Gewerkschaft folgendermassen zusammengesetzt:

	Raffinad aus				
	Rosetten-Garkupfer 1860	ordinären Rückständen Gussraffinad A im Durchschnitt 1887	1888	Extraspurstein-Rückständen Decbr. 1888	Raffinirkrätze Nr. I. Walzraffin. B. Jahrsdurchschn.
Kupfer	98,358 %	99,491 %	99,587 %	99,745 %	99,213 %
Silber	0,028 „	0,024 „	0,025 „	0,028 „	0,013 „
Nickel	0,311 „	0,268 „	0,240 „	0,121 „	0,163 „
Blei	0,780 „	0,071 „	0,049 „	0,030 „	0,427 „
Eisen	0,065 „	0,025 „	0,016 „	Spur	
Schwefel	0,043 „	Spur	Spur	—	

Das im Schachtofen aus den Raffinirkrätzen Nr. I erzielte Krätzkupfer Nr. I wird im Spleissofen verblasen (Spleisskrätze Nr. II) und liefert bei der Raffination im Flammofen das Walzraffinad B. In der Spleisskrätze II ist ein grosser Theil des geringen Nickelgehaltes der Mansfelder Erze koncentrirt. Beim Verschmelzen dieser Krätze im Schachtofen fällt Krätzkupfer Nr. II (1888 = 65,6 ts mit 33 Proc. Cu u. 33 Proc. Ni) und Schlacke Nr. II, welche mit Schwefelkies verschmolzen jährlich 90 ts Kupferstein mit 12 bis 13 Proc. Kupfer und 16 bis 18 Proc. Nickel liefert. Beide Produkte werden an Nickelhütten verkauft.

Die Raffinirkrätzen Nr. I betragen 16,3 Proc. des Einsatzes (bei Extraspurstein-Rückständen 10,3 Proc.) und man gewinnt daraus jährlich 11—1200 ts Walzraffinad B auf 12648 ts Gussraffinad A.

Bei dieser starken Verschlackung von Kupferoxydul, welcher der saure Herd Vorschub leistet, mag auf das günstigere Verhalten des basischen Herdes hingewiesen werden. Derselbe erlaubt nach einem Vortrage von Gilchrist in der „Soc. of. chem. Ind.", London. Section v. 5. 1. 1891 — dasselbe Resultat unter besonderen Vortheilen bei grossem Arsengehalt mit etwa halb so starker Verschlackung wie beim sauren Herd zu erreichen. (B.H.Z. **1891**, 96).

Eigenschaften der Raffinadkupfer. Aus dem vorstehenden ist bereits zu ersehen, mit welchen Schwierigkeiten es verknüpft ist, ein gutes Kupferraffinad herzustellen. Erst durch die Arbeiten von Hampe (Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen Bd. **21** u. **22**) ist über die Verbindungsformen der Verunreinigungen im Kupfer und über ihren specifisch nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften desselben genügendes Licht verbreitet worden, so dass der Hüttenmann mit Sicherheit und klarer Erkenntniss (nicht nur empirisch) die den verschiedenen Verwendungszwecken angepassten Kupferqualitäten erzeugen kann.

Arsen, Antimon, Blei, Wismuth können sowohl als regulinische Metalle, wie als Sauerstoffverbindungen (Arseniate und Antimoniate, wie arsensaures Kupferoxydul, antimonsaures Wismuthoxyd, Kupferglimmer = $6 Cu_2O \cdot Sb_2O_5 + 8 NiO \cdot Sb_2O_5$, Bleioxyd-Kupferoxydul, Wismuthoxyd-Kupferoxydul etc.) im Kupferraffinad vorhanden sein, und ihr Einfluss auf die Eigenschaften desselben ist je nach der Form, in der sie sich vorfinden, ein verschiedener. So hat z. B. ein Kupfer mit 0,5 Proc. metallischem Arsen noch eine ganz vorzügliche Zähigkeit und Dehnbarkeit ohne Spuren von Kalt- oder Rothbruch zu zeigen, während bei derselben Menge Arsen in Form von arsensaurem Kupfer Kaltbruch und beginnenden Rothbruch veranlasst. Aehnlich verhält sich Antimon (vrgl. S. 37). Blei hinwiederum wirkt als Oxyd in Verbindung mit Kupferoxydul, besonders aber als arsensaures und antimonsaures Salz weit weniger schädlich wie in metallischem Zustande, wo 0,3 Proc. genügen, um schwachen Rothbruch hervorzubringen. Am auffälligsten aber zeigt sich dieser Unterschied beim Wismuth: während 0,05 Proc. metallisches Wismuth bereits Kaltbruch und starken Rothbruch veranlassen und das Kupfer für mechanische Verarbeitung unbrauchbar machen, zeigt ein Raffinad mit 0,06 Proc. Wismuth als Antimoniat (oder Arseniat) noch durchaus gute Eigenschaften. Diese von Hampe festgestellten Thatsachen haben zuerst eine genügende Erklärung für das Auftreten von Roth- und Kaltbruch bei überpolten Kupfern gegeben. Ein hammergares Kupfer, welches antimonsaures Wismuth oder Blei in zulässiger Menge enthält, kann die Eigenschaften eines vorzüglichen Raffinads haben, nachdem aber beim Ueberpolen nicht nur das Kupferoxydul, sondern auch das antimonsaure Witmuth, bezw. Blei reducirt worden ist, tritt der schädliche Einfluss dieser Metalle unverhüllt zu Tage. Die Verbindungsformen der fremden Metalle im Kupferraffinad und die Vertheilung des Sauerstoffs erhellt aus den Analysen eines übergaren Kupfers von Oker und des daraus gewonnenen Raffinads von Hampe:

Uebergares Kupfer.

Kupfer	98,8060	%	als Metall 93,5605 „ Oxydul 5,2455 (0,6626 % O)
Silber	0,0690	„	„ Metall
Gold	0,0001	„	„ Metall
Arsen	0,1020	„	„ Säure, gebunden an BiO_3, PbO, Cu_2O etc.
Antimon	0,0640	„	„ Säure, „ „ Cu_2O und zum kleineren Theile (0,028) an BiO_3
Wismuth	0,0480	„	„ Oxyd gebunden an AsO_5 und SbO_5
Blei	0,035	„	„ „ „ „ AsO_5 „ SbO_5
Eisen	0,056	„	„ „ „ „ AsO_5 „ SbO_5
Kobalt Nickel	0,007 0,064	„ „	Ermittelung der Verbindungsform verunglückt.
Schwefel	0,002	„	als schweflige Säure.
Sauerstoff	0,806		davon 0,6626 % als Kupferoxydul. „ 0,0020 „ „ schweflige Säure „ 0,1414 „ an fremde Metalle gebunden.
	100,0591	%	

Raffinad.

Kupfer	99,357	%	als Metall 99,0435 % „ Oxydul 0,3135 „ (0,0396 % O)
Silber	0,072	„	„ Metall
Gold	0,0001	„	„ Metall
Arsen	0,104	„	„ Säure geb. an BiO_3, Cu_2O, PbO, Fe_2O_3
Antimon	0,067	„	„ Metall 0,0192 % „ Säure 0,0478 „ geb. an BiO_3 etc.
Wismuth	0,051	„	„ Oxyd geb. an AsO_5 u. SbO_5
Blei	0,062	„	„ „ „ „ AsO_5 „ SbO_5
Eisen	0,065	„	„ „ „ „ AsO_5 „ SbO_5
Kobalt	0,010	„	„ Metall 0,0088 % „ Oxydul 0,0012 „
Nickel	0,079	„	„ Metall 0,0781 „ „ Oxydul 0,0009 „
Schwefel	0,001	„	„ schweflige Säure
Sauerstoff	0,1574	„	davon 0,0396 % als Kupferoxydul „ 0,0010 „ „ schweflige Säure „ 0,1174 „ „ an fremde Metalle gebunden.
	100,0255	%	

Die Schädlichkeit des metallischen Bleis in etwas grösseren Mengen (0.3 Proc.) für die Qualität des Kupferraffinads steht ausser allem Zweifel, trotzdem ist es von Alters her Brauch gewesen (besonders in England) nach dem Polen Blei zuzusetzen, um das Kupfer zum Walzen und Hämmern geeigneter zu machen. Das Blei hat hierbei keine chemische, nur eine mechanische Wirkung, indem es beim Verdampfen die Polgase austreibt und das Kupfer dichter macht. Nach Versuchen von Dr. W. Stahl (in dessen Broschüre die gesammte einschlägige Litteratur verzeichnet steht) stieg bei Verwendung von 0,21 Proc. Blei das specifische Gewicht des (überpolten) Kupfers von 8,487 auf 8,876. Das Raffinad mit 0,16 Proc. Blei war gut schmied- und walzbar und zeigte nach dem Walzen eine blanke Oberfläche. Selbstverständlich ist darauf zu achten, dass die Gesammtmenge des Bleies, welche im Kupfer zurückbleibt, 0,2 Proc. nicht übersteigt.

Bei Kupfer, welches zu Draht gezogen werden soll, ist ein Zusatz von Blei zu vermeiden, weil es die elektrische Leitungsfähigkeit stark vermindert; dagegen ist der Phosphor (in Form von Phosphorbronce) nach den Versuchen von Hampe, Liesmann und Rössler, anstatt des Polens angewandt, ein Mittel, um solchem Kupfer, welches selbstverständlich frei von Wismuth und Blei sein muss, den höchsten Grad von Zähigkeit und Geschmeidigkeit zu ertheilen. (Z. f. Berg-, Hütten- u. Salw. Bd. **24**, 6; Bd. **25**, 4; Bd. **27**, 14.) Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit reisst der Phosphor allen Sauerstoff im Kupfer an sich (von dem schon 0.1 Proc. eine Abnahme der Dehnbarkeit in gewöhnlicher Temperatur bewirkt), und scheidet sich als phosphorsaures Kupferoxydul aus. Dieses wird durch die auf dem Bade schwimmende Kohle leicht zu Phosphorkupfer reducirt, welches auf's neue wirkt, so dass nicht die ganze theoretische Menge des Phosphors erforderlich ist, um dem Kupfer seinen Sauer-

stoffgehalt zu entziehen. Nach Versuchen von Stahl erhöhte sich auch das spec. Gew. von bereits überpoltem, also porösem und sauerstoffarmem Kupfer nach Zusatz von 0,1 Proc. Phosphor von 8,380 auf 8,919.

Ein Gehalt von mehreren Zehnteln Procent Arsen verhindert nach Stahl die Aufnahme von Polgasen. Auch hat man statt des Phosphors das leicht oxydirbare Mangan in Form von Mangankupfer als Reduktionsmittel beim Kupferraffiniren mit bestem Erfolge benutzt und es sogar dem Phosphor überlegen gefunden.

Zinn findet sich seltener in Kupferraffinaden. Bis zu 1 Proc. verändert es die Beschaffenheit wenig, giebt dem Kupfer aber Neigung zu einer krystallinischen Textur. (Silicium- und Phosphorbroncen, vrgl. Legirungen.)

IV. Gewinnung des Kupfers durch den Bessemerprocess.

Die verschiedenen Röst- und Schmelzoperationen, welche nöthig sind um das Kupfer aus seinen geschwefelten Verbindungen rein abzuscheiden, und welche um so zahlreicher werden je unreiner die Erze

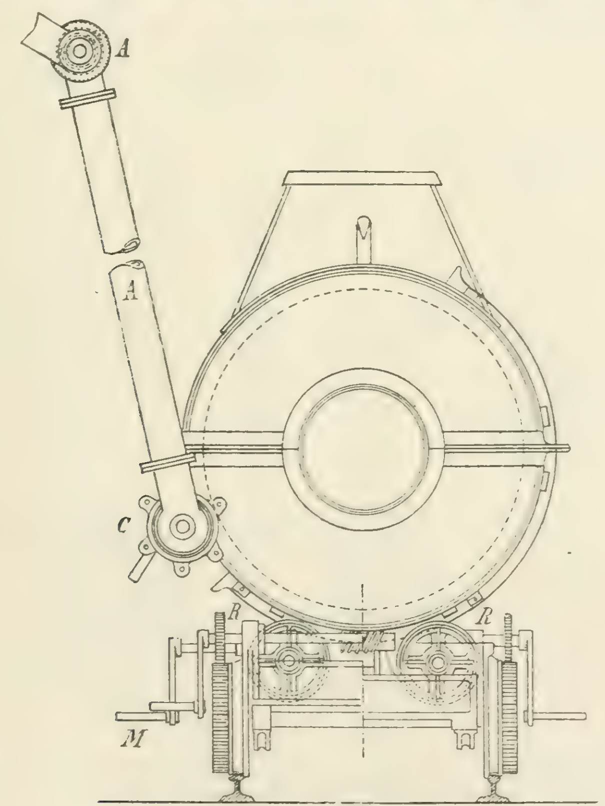


Fig. 93. Ofen zum Bessemern von Kupfersteinen.

sind, verzögern und vertheuren die Kupfergewinnung ungemein. Trotz aller Bemühungen, hierin Wandel zu schaffen, ist der Kupferhüttenprocess lange Zeit auf diesem Punkte stehen geblieben, wenn auch viele Verbesserungen in den einzelnen Operationen zu verzeichnen sind. Als dann Bessemer Mitte der fünfziger Jahre der glückliche Wurf gelungen war, Roheisen durch Einblasen von Luft in die flüssige Masse zu raffiniren und so rascher und mit geringerem Metall-

verlust brauchbaren Stahl, beziehungsweise Schmiedeeisen, herzustellen, richtete sich das Bestreben zahlreicher Hüttenleute darauf, auch für Kupfer eine gleich vortheilhafte Methode aufzufinden. Es war Bessemer gelungen, sein Ziel, die Verbrennung des Kohlenstoffs zu erreichen, weil die übrigen Beimengungen, namentlich Silicium, bei ihrer Verbrennung die erforderliche Wärme lieferten, um den Process durchzuführen. Zwischen Rohkupfer und Roheisen besteht keine Analogie. Das Rohkupfer ist nicht wie das Roheisen ein selbständiges Produkt, als welches das letztere wegen seines Kohlenstoffgehaltes — trotz aller Verschiedenheit der Sorten —, namentlich aber das graue Roheisen, betrachtet werden muss, sondern es ist ein Gemenge von

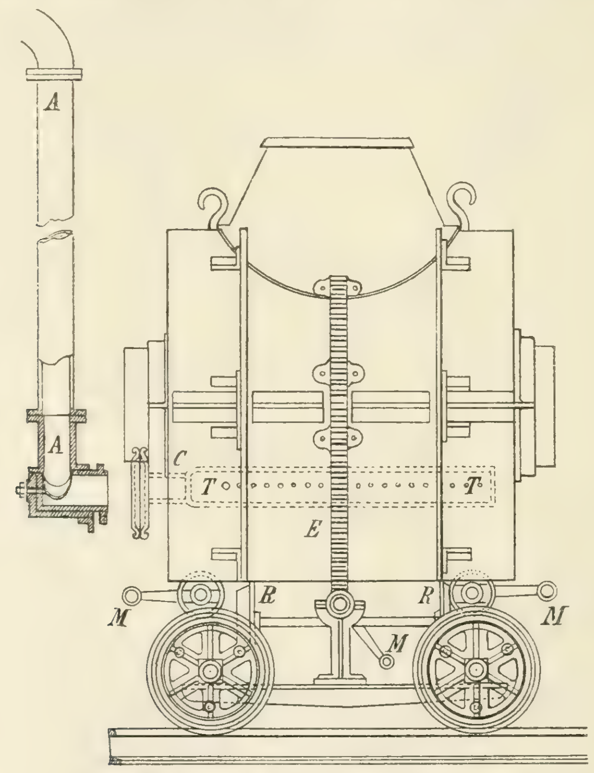


Fig. 94. Ofen zum Bessemern von Kupfersteinen.

metallischem Kupfer, Halbschwefelkupfer und verschiedenen Verunreinigungen ohne allen bestimmten Charakter. Es wäre auch wenig damit geholfen gewesen, Schwarzkupfer zu bessemern, selbst wenn es mit Leichtigkeit ginge, da dann die Zwischenoperationen bestehen blieben. Die Bemühungen haben sich deshalb darauf gerichtet, den Kupferstein zu verblasen. Bedenklich schien es nur, eine so grosse Menge Unreinigkeiten zu verschlacken. Beim Frischen des Roheisens sind höchstens 10 bis 15 Proc. fremder Bestandtheile zu beseitigen; davon beträgt der Kohlenstoff, der flüchtig abgeht, ein Drittel bis ein Viertel. Bei 20procentigem Kupferstein verflüchtigen sich etwa 30 Proc. und gegen 50 Proc. müssen verschlackt werden. Die ersten

Versuche hatten keinen praktischen Erfolg: es gelang zwar, den Rohstein durch Lufteinblasen anzureichern; epochemachend wurde das Verfahren aber erst 1881 durch eine Verbesserung des Franzosen Pierre Manhès, die es ermöglichte, aus dem Rohstein in einer Operation Rohkupfer herzustellen.

Bei dem grossen Interesse, welches der Process jetzt für die Praxis in Anspruch nimmt, mag seine Vorgeschichte mit einigen Worten berührt werden. Der erste Vorschlag in dieser Richtung (E. P. No. 2057, 4. 9. 1856), rührt von einem Kupferhüttenmann William Keates aus Liverpool her; dann folgen bis in die Mitte der sechziger Jahre eine Reihe von Versuchen, unter denen die von Rittinger (Oestr. Ztschr. f. Berg-, H.- u. Sw. **1871**, 273) und Tessié du Motay (D. P. J. **1871**, Bd. **199**, 221) hervorzuheben sind. Ende 1867 und Anfang 1868 unternahm der K. R. Bergingenieur A. von Jossa auf dem Bessemerwerk Wotkinsk eingehende Versuche, den Kupferstein von Bogoslowsk im Ural durch Lufteinblasen im Bessemerapparat zu koncentriren und in zweiter Linie den koncentrirten Stein auf Schwarzkupfer zu verblasen (B. H. Z. **1871**, 7). Die wesentlichen Bestandtheile des Steins waren 31.5 Proc. Kupfer, 39.5 Proc. Eisen, 25 Proc. Schwefel. Der Schwefel ging als SO_2 weg. Für das oxydirte Eisen setzte man zur Schlackenbildung Kieselsäure zu. Der Process zeigte deutlich zwei Phasen: Anfangs bei der Koncentrirung des Steins ging die Charge hitzig; näherte man sich aber dem Punkte, wo nur noch Halbschwefelkupfer vorhanden war, so begannen die Schwierigkeiten: es fehlte an Wärme, die Schlacken wurden zusehends zäher, es traten Düsenversetzungen und Eruptionen ein, und wenn man bis zur Bildung von metallischem Kupfer gekommen war, erstarrte dieses auf dem Boden der Birne. Man war genöthigt, auszuschütten, um nicht einzufrieren.

Diese Versuche sind typisch für alle später in England (B. H. Z. **1883**, 128), Schweden und Italien (D. **1879**, Bd. **232**, 433) unternommenen, und es ist nicht nöthig, auf weitere einzugehen. — Das geschilderte seltsame Verhalten des Kupfers hat eine ganz einfache Erklärung. Das entkohlte Eisen in der Birne benöthigt zweifelsohne einer weit höheren Temperatur um flüssig zu bleiben, als das Kupfer; aber beim Bessemern des Eisens ist eben auch der nöthige Brennstoff da. Die Verbrennungswärme von Silicium beträgt 7800 Calorien auf das Kilogramm; von Phosphor 5700 Cal., und auch Eisen liefert, zu Oxydul verbrannt, noch 1300 Cal. Beim Bessemern von Kupferstein giebt in der ersten Phase der Schwefel 2220 Cal. und das Eisen 1300 Cal.; in der zweiten Phase aber liefert bei Abnahme des Schwefels das verbrennende Kupfer nur mehr 600 Cal.

Der hohe Preis der Brennstoffe in Frankreich, wo man sich deshalb im wesentlichen nur auf Kupferraffination beschränkte, veranlasste den Hüttenbesitzer Pierre Manhès 1880, das Problem, den Kupferstein im Bessemerapparat auf Kupfer zu verblasen, wieder aufzugreifen. Anfangs begegnete er denselben Schwierigkeiten, wie seine Vorgänger, und er versuchte mit mässigem Erfolge die nöthige Hitze gegen Ende des Blasens durch Substanzen von hoher Verbrennungswärme (Ferromangan, Ferrosilicium, Ferrophosphor u. a.) zu erhalten, (D.R.P. No. 15562, 20. 8. 1880.) Später erkannte er und sein Ingenieur David,

woran es hauptsächlich fehlte. In dem Maasse, wie gegen Ende der Schwefel oxydirt wird, scheidet sich Metall aus, und im letzten Stadium durchdringt der Wind, wenn er durch Düsen im Boden eingeblasen wird, zuerst das zu Boden gesunkene Kupfer und bringt es zum Erstarren; dabei versetzen sich die Düsen und das Uebel wird je länger, je ärger. Nach dieser Erkenntniss brachte er den Windkasten gürtelförmig in einiger Höhe über dem Boden an und liess den Wind durch horizontale, radial gerichtete Düsen seitlich in das Bad eindringen. Das Kupfer sammelt sich bei dieser Einrichtung vom Winde unberührt am Boden und bleibt flüssig; die Verbrennungswärme in dem darüber stehenden Stein von Halbschwefelkupfer aber genügt vollkommen, den Process zu Ende zu führen (D.R.P. No. 18900, 26. 3. 1881). Es gelang Manhès auf diese Weise Schwarzkupfer mit nur 1,5 Proc. und weniger an fremden Bestandtheilen zu erblasen. Die Raffination muss dann in alter Weise im Flammofen oder nach neuerem Verfahren, bei silberhaltigem Kupfer, elektrolytisch zu Ende geführt werden.

Die Anlage zu Eguilles. Den ersten, auf Kupferbessemern basirten Betrieb gründete Manhès 1881 zu Eguilles bei Sorgues (Departement Vaucluse). Der Konverter, dessen man sich dort bediente, hatte eine Gesammthöhe von 2 m und einen inneren Durchmesser von 1,40 m. Das 200 mm dicke Futter bestand aus Thonerde, die durch Sand mager gemacht war. Anfangs wurde das Futter sehr schnell oft schon nach 6 Operationen durchgefressen; man lernte aber bald es bis zu 18 Operationen zu erhalten. 30 cm über dem Boden empfingen 20 horizontale Düsen den gepressten Wind aus einem ringförmig um die Birne gelegten Windkasten, und jeder Düse gegenüber war in demselben eine verschliessbare Oeffnung, um dieselbe während des Processes reinigen zu können.

Schwierigkeiten bereitete bei armen Steinen die Schlacke. Reiche Steine mit 50 Proc. Kupfer können in der Bessemer Birne in einer Tour — vielleicht unter Zusatz von etwas Ferrosilicium — verblasen werden; ihre 24 Theile Eisen geben als Singulosilikat etwa 44 Theile Schlacke. Bei 20 procentigem Stein ist etwa das doppelte Quantum Eisen vorhanden und die Schlackenmenge beträgt gegen 88 Theile. In einem Falle ungefähr ebensoviel wie das Schwarzkupfer, im anderen mehr als viermal so viel. Da diese grosse Schlackenmenge im Verlauf der Operation zähflüssig wird, den Durchgang des Windes hindert und zu Eruptionen Veranlassung giebt, so wird der Process bei Verarbeitung armer Steine besser in zwei Phasen getheilt. Später führte Manhès einen eigens für seine Zwecke konstruirten Konverter ein. Dieser stellt einen cylindrischen Ofen mit horizontaler Achse dar, welcher auf vier Rollen bewegt werden kann. Er hat nach der Beschreibung von Kupelwieser (Oestr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **1886**, 3) ein Windzuleitungsrohr parallel zur Achse, von dem aus der Wind durch etwa 20 Düsen seitlich in den Ofen gepresst wird.

Der Hals, aus welchem die Verbrennungsprodukte entweichen, sowie Schwarzkupfer und Schlacke entleert werden, ist gegen die Windeinströmungsöffnung um 120° verstellt. Durch eine Bewegung des Ofens auf den Rollen werden die Düsen unter den Spiegel des zu verblasenden Kupfersteins gebracht, und ebenso leicht wird das

Blasen abgestellt. In den Seitenwänden des Ofens sind verschliessbare Oeffnungen angebracht, durch welche die Arbeit beobachtet, nach Bedarf Zuschläge für die Schlackenbildung eingeworfen und die Schlacken abgezogen werden können, ohne die Arbeit zu unterbrechen. Hierdurch ist es möglich, arme Steine von einigen 20 Proc. in einer Hitze auf Schwarzkupfer zu verblasen, wozu etwa 30 Minuten nöthig sein sollen.

Im Jahre 1884 bestand die Anlage zu Eguilles aus 5 Halbhochöfen, 2 Kupolöfen, 6 Konvertern nach dem Systeme Manhès und 2 Raffiniröfen, mit der man aus 10procentigen Erzen 2000 ts Kupferraffinat bestellte. 1885 sollte der Betrieb bereits auf das vierfache gebracht werden.

Der Verlauf des Processes ist nun nach der Schilderung des Herrn von Jossa als Augenzeugen (B. H. Z. **1884**, 96, 484) etwa folgender: Erze von durchschnittlich 10 Proc. Kupfergehalt werden ungeröstet direkt auf Rohstein (matte bronce) mit ungefähr 26 Proc. Kupfer verschmolzen und davon 1500 bis 2000 kg in den rothglühenden Konverter gelassen. „Anfänglich ist die Flamme ganz kurz, blassgelblich, der Rauch weisslich. Nach 3 Minuten wird die Flamme länger und heller, der Rauch dichter, weiss oder gelblich (blos Blei oder noch Zink). Man hört, wie es in der Retorte siedet. Mit dem Oxydiren des Eisens und Zinks wird der Rauch heller und die Flamme grünlich. In 25 bis 30 Min. ist der Process zu Ende geführt.“ Die Masse wird in ein Gefäss von Gusseisen gegossen, wo sie sich nach dem specifischen Gewicht trennt. Nach dem Erkalten wird die Schlacke leicht vom Stein abgeschlagen, der auf 75 bis 77 Proc. Kupfer angereichert ist. Sie enthält noch 2 bis 5 Proc. Kupfer und muss deshalb beim Erzschmelzen wieder mit durchgesetzt werden, was offenbar ein Nachtheil ist bei dem bedeutenden Schlackenquantum. Der Koncentrationsstein (matte blanche) wird in Kupolöfen umgeschmolzen und in 15 bis 20 Minuten zu Schwarzkupfer verblasen. Die Flamme ist dabei kurz und gelblich, bisweilen grünlich. Das Aufhören des spärlichen Rauches und Bläschen von Kupfer auf der Oberfläche zeigen das Ende der Arbeit an.

Herr von Jossa theilt Analysen der Produkte mit, welche im Laboratorium des russischen Ministeriums der Finanzen ausgeführt sind:

Rohstein (matte bronce)	
Cu	26,39 %
Fe	26,91 „
S	23,65 „
Mn	0,22 „
Ni	1,65 „
Zn	4,72 „
Pb	2,19 „
Ca	0,94 „
Mg	0,07 „
Ba	5,57 „
Rest	4,56 „

Weisser Stein (matte blanche)	
Cu	77,61 %
S	20,65 „
Fe	1,22 „
Unlöslich (meist Kieseläure)	0,38 „

Schwarzkupferschlacke (graugrün; dicht. Mit 2 bis 3 % mechanisch eingeschlossenen Körnern von Kupferstein und Schwarzkupfer).	
SiO_2	35,90 %
Al_2O_3	1,76 „
FeO	55,83 „
MnO	0,22 „
ZnO	0,86 „
CaO	1,22 „
Cu	2,14 „
S	1,03 „
	98,96 %

Das Schwarzkupfer ist sehr gleichmässig zusammengesetzt: 98,5 bis 98,8 Kupfer; 0,9 bis 0,8 Schwefel; 0,6 bis 0,4 Eisen. Die Reinheit der Erze kommt bei diesem Verfahren viel weniger in Frage; alle Verunreinigungen, welche durch die alten Kupferprocesse zum Theil nur unter grossen Schwierigkeiten beseitigt werden konnten, werden vollständig ausgeschieden, auch wenn sie in grösserer Menge vorhanden waren. Zinn geht in die Schlacke, Antimon und Arsen verflüchtigen sich als antimonige und arsenige Säure, Blei und Zink gehen theilweise in die Schlacke, theilweise verflüchtigen sie sich. Kobalt wird unvollkommen verschlackt. Wismuth und Nickel bleiben im Schwarzkupfer, wie bei den alten Processen, und müssen schon bei den Erzen ausgehalten werden; auch die Edelmetalle koncentriren sich.

Das Schwarzkupfer ist entweder der Raffination im Flammofen oder — besonders wenn Gold und Silber gewonnen werden sollen — der Elektrolyse zu unterwerfen. Für beide Processe ist es wegen seiner Reinheit sehr geeignet. Manhès hat zwar vorgeschlagen, die Edelmetalle in einem kleinen Kupferboden anzusammeln (D.R.P. 16309, 26. 3. 1881), indem an das Verblasen anschliessend unter Zusatz von Wärmeerzeugern (Ferromangan etc.) die grösste Menge des Kupfers im Bessemerofen (zu Kupferoxydul) oxydirt wird. Es muss aber angenommen werden, dass dieser Vorschlag keinen Erfolg gehabt hat, sonst müsste bei der Wichtigkeit des Gegenstandes weiteres darüber bekannt geworden sein.

Auch die Rechnung stellt sich für den Process günstig. Die Anlage ist zwar theuer; wenn man aber die genauen Angaben Gruners über den Aufwand an Erz, Kohlen und Löhnen (B. H. Z. **1884**) für den englischen Flammofenprocess, den deutschen Schachtofenprocess und das Kupferbessemern vergleichbar macht, ergiebt sich ein ungefähres Verhältniss zwischen den dreien von 13 : 9 : 5.

Anderweitige Anwendung des Verfahrens von Manhès. Die Vortheile des neuen Processes — für grosse Betriebe — sind augenscheinlich. Die Herstellung eines vorzüglichen Raffinads, selbst aus armen und unreinen Erzen, ist auf nur drei Operationen zurückgeführt: Rohsteinschmelzen, Rohkupferbessemern, Raffiniren; aber diesen unleugbaren Vortheilen steht als schwerwiegender Nachtheil gegenüber die Verflüchtigung des sämmtlichen Schwefels. Der Verlust desselben und das Aufhören der Schwefelsäurefabrikation aus den Röstgasen fällt für manche Werke in kultivirten Gegenden wohl nicht so schwer in's Gewicht, als die Frage, wie das beim Blasen in grossen Mengen entwickelte, schwefligsaure Gas zusammt dem Rauche von Zink, Blei, Antimon, Arsen, für das umliegende Land unschädlich zu machen seien. Versuche von Hollway, die Konvertergase, welche übrigens reichlich die Koncentration haben, wie sie für Kammergase erforderlich ist, nutzbar zu machen (B. H. Z. **1884**), sind als gescheitert zu betrachten. — Die angedeuteten Schwierigkeiten mögen für die Mitterberger Gewerkschaft, als sie zu Bischofshofen im Salzburgischen 1883—84 eine neue Kupferhütte baute, hauptsächlich ausschlaggebend gewesen sein, die alten Processe beizubehalten

(„Bessemern u. Elektrolyse für Kupfer-, Nickel- und Bleisteine." Von C. A. Hering). Bei der Mansfelder Gewerkschaft kommt hinzu, dass der mögliche Vortheil der Neuanlage in keinem Verhältniss zu deren Kosten stehen würde. Man hätte nämlich die vortrefflich eingerichtete Schwefelsäurefabrik, die Spursteinhütte und die Entsilberungsanlage aufgeben und dafür nicht nur eine Bessemeranlage, sondern auch für das ganze Kupferquantum elektrolytische Scheideanstalten schaffen müssen (vrgl. Seite 298 bis 307 und den Ziervogelschen Process unter Silber).

Das Kupferbessemern ist trotz dieser Schwierigkeiten während der ersten zehn Jahre seines Bestehens in mehreren Betrieben eingeführt worden, so auf den Hütten der Parrott Silver and Copper Co. zu Butte-City in Carolina („Bessemerizing copper mattes". Von Dr. T. Egleston), auf den Anaconda Works in Montana, wo der sogenannte Stalmann-Konverter in Anwendung ist, bei Vivian in Swansea, bei Cousino Lota in Chile, zu Röraas in Norwegen, und zuletzt auf den Jerez-Lanteira-Gruben in Granada (Eng. and Min. Journ. **1891**. Vol. 52 No. 11). An letzterem Orte verbläst man in einem Manhès'schen Ofen, welchen Fig. 93 u. 94 zeigt, 10procentigen Kupferstein in einer Operation und erhält (unabhängig von der Reinheit der Erze) gewöhnlich Schwarzkupfer von 98, 50 bis 99 Proc. Kupfer, zuweilen bei besonders geeigneten Steinen (20 Proc. Eisen, 25 Proc. Schwefel) sogar solches von 99,75 Proc. Auch zu Butte-City erreichte man dieselben Resultate wie zu Eguilles, obgleich die Erze Zinn, Zink, Blei, Antimon und reichlich Arsen führen.

Der Ofen zu Jerez-Lanteira ist ein eiserner Cylinder (Fig. 93 u. 94) von 3/4 Zoll starken Eisenplatten, 4 Fuss 3 Zoll lang und mit 4 Fuss 2 Zoll äusserem Durchmesser. Er ruht auf einem vierräderigen Wagen. Ein konischer Kamin auf der oberen Seite verjüngt sich bis auf 22 Zoll. Die Luftkammer *C* umgiebt eine Lang- und eine Querseite. An einem Ende derselben sind die Zuleitungsröhren *A* für den Wind angebracht, dergestalt, dass der Ofen beim Blasen verschiedene Neigungen annehmen kann. Aus der Luftkammer münden 11 Pfeifen *T* von 4/5 Zoll Durchmesser in den Konverter, mit denen aussen Spähöffnungen korrespondiren. Den Cylinder umschlingt ein gezahntes Segment *E*, in das eine Schraube ohne Ende eingreift, um den Konverter zu kippen, wobei er mit Flacheisenrippen auf Reibungsrädern *R* läuft. Die Bewegung geschieht durch Handkurbeln *M*.

Von dem auf einem höheren Niveau stehenden Schmelzofen läuft der Stein direkt in den Konverter. Die Tiefe unter dem Spiegel des Steinbades, in der die gepresste Luft (1/2 Atm.) eintritt, ändert sich mit der Zusammensetzung des Steins und in den verschiedenen Phasen der Operation. Bei armen Steinen wird nach Bedarf Schlacke abgeschüttet, wenn der Wind nicht mehr recht durchdringen kann. Nach 20 bis 40 Minuten zeigt die von verbrennendem Kupfer intensiv grüne Farbe der Flamme das Ende der Charge an. Die Dämpfe des Konverters lässt man durch Flugstaubkammern von 55 m Länge streichen, damit das Antimon sich absetzt. — Zum kontinuirlichen Betriebe sind drei Konverter nöthig. Die Ersparniss an Brennstoff

ist ganz bedeutend. In Jerez-Lanteira, wo das Gebläse von Wasserkraft getrieben wird, gebraucht man nur ein Siebentel des Kohlenquantums, welches die alten Processe erforderten.

Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege.

Bei der Gewinnung des Kupfers auf trockenem Wege haben sich verschiedene Methoden ausgebildet, und diese zeigen je nach der Natur der Erze mannichfache Modifikationen, aber trotzdem sind alle diese Processe leicht unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen. Bei den nassen Processen ist dies bei weitem schwieriger. Zu jenen ist man mehr auf empirischem Wege gekommen: sie sind das Resultat Jahrhunderte langer Erfahrung; diese sind jüngeren Datums und stützen sich auf die theoretischen Kenntnisse der Reaktionen des Kupfers und seiner Verbindungen, wie sie im chemischen Laboratorium studirt werden. Fast jedes Erz verlangt seine besondere Behandlung und dementsprechend sind die Vorschläge und Versuche seit dem Aufkommen dieses Zweiges der Kupferverhüttung Legion. Viele sind bald wieder verschwunden, manche sind kaum geprüft: Von durchschlagender Bedeutung sind nur wenige und diese sollen vorzüglich Berücksichtigung finden, während manches andere nur angedeutet werden kann.

In Dingl. Polyt. Journ. von 1879 (D. **231**. 254 ff.) hat Fr. Bode eine erschöpfende Zusammenstellung aller Vorschläge und Versuche zur Kupfergewinnung durch nasse Processe, sowie der einschlägigen Literatur gegeben, auf welche hiermit verwiesen wird.

I. Kupfergewinnung durch Extraktionsprocesse. Die Eigenschaft des Eisens, Kupfer aus seinen Lösungen niederzuschlagen, ist schon von Alters her auf die in Kupferbergwerken auftretenden Grubenwässer (Cementwässer) angewandt worden, welche in Folge der Verwitterung der Erze Kupfervitriol enthalten. Der Gedanke, das Kupfer aus seinen Erzen systematisch in Lösung überzuführen und daraus in metallischer oder in anderer Form niederzuschlagen, hat sich dagegen erst ziemlich spät in diesem Jahrhundert und in engem Zusammenhange mit den Fortschritten der Chemie Bahn gebrochen. Seitdem hat man die Extraktion überall dort versucht, wo sich ein materieller Vortheil dem trockenen Wege gegenüber herausrechnen liess. Ausser den örtlichen Preisen für Brennmaterial und andere Aufwendungen kommt hierbei hauptsächlich die Natur der Erze in Betracht, von denen sich besonders arme, welche die Schmelzkosten nicht tragen können, zur Extraktion eignen, denn der Verbrauch an Brennmaterial ist mehr der Masse des Erzes, der an Reagentien mehr der Masse des darin enthaltenen Kupfers proportional. Ferner sind fein eingesprengte, sowohl oxydische wie geschwefelte Erze auf den nassen Weg angewiesen, weil sie sich durch Aufbereitung nicht anreichen lassen. Arme Erze mit Kupfercarbonat eignen sich besonders für den nassen Weg, aber gerade bei diesen stösst man oft auf Schwierigkeiten, weil sie häufig auch reich an Carbonaten der alkalischen Erden, Eisenspath etc. sind, welche sich wie die Kupferverbindung verhalten und einen Theil der zugesetzten Reagentien für sich in Anspruch nehmen. Meistens zehrt schon ein Gehalt von wenigen Procenten derselben den ganzen Vortheil des Extraktionsverfahrens auf. In manchen Fällen ist es möglich, die Erze von dem Gehalt an Erdbasen zu befreien, indem man diese durch Brennen in kaustische überführt, welche sich beim Behandeln mit Wasser theils lösen wie Kalk, theils suspendirt bleiben und abgeschwemmt werden können.

Auch kupferreichere Substanzen, Erze (Fahlerze) sowohl wie Hüttenprodukte (Steine, Speisen), werden häufig auf nassem Wege verarbeitet, sei es, dass die Reindarstellung des Kupfers auf trockenem Wege auf zu grosse Schwierigkeiten stösst, sei es, dass eine gleichzeitige Gewinnung von Edelmetallen beabsichtigt wird, wie es bei der Extraktion des Schwarzkupfers (vrgl. Silber) der einzige Zweck ist.

Von der Art des zu bearbeitenden Erzes: seinen Kupferverbindungen, seiner Bergart und den begleitenden Metallen, welche das Kupfer verunreinigen können, hängt die Wahl des einzuschlagenden Verfahrens ab. Im Allgemeinen hat man darauf hinzuarbeiten, durch einfache und billige Processe das Erz möglichst zu erschöpfen und ein reines Cementkupfer zu erzielen.

Bei allen diesen nassen Processen streben die auf einander folgenden Operationen:

1. Versetzen des Kupfers in den löslichen Zustand.
2. Auslaugung.

3. Behandlung der Kupferlaugen,
4. Fällung des Kupfers aus den Laugen,
5. Verarbeitung der Laugen,
6. Behandlung des Cementkupfers,

so verschieden ihre Ausführung in den Einzelheiten sein mag, immer die nämlichen Zwecke an. Dieselben sollen zunächst einer kurzen allgemeinen Betrachtung unterworfen werden, wobei Gelegenheit genommen ist, manches älteren oder neueren Verfahrens, auf das nicht näher eingegangen werden kann, Erwähnung zu thun.

1. Versetzung des Kupfers in den löslichen Zustand. Behufs Auslaugung der geschwefelten Erze oder Hüttenprodukte, wird das Kupfer in Sulfat, in Chloride und in Oxyde verwandelt. Die Ueberführung in den löslichen Zustand geschieht einerseits auf trockenem Wege durch oxydirende Röstprocesse oder durch Röstung mit chemisch wirkenden Stoffen zusammen, andererseits auf nassem Wege durch Einwirkung von Säuren oder Salzlösungen bei Luftzutritt. Diese letzteren Prozesse sind mit Röstungen vielfach kombinirt.

a. Verwitterung. Die Beobachtung der oft bedeutenden Kupfervitriolbildung aus geschwefelten Erzen durch den oxydirenden Einfluss der Luft in alten Grubenbauen hat dazu geführt, die Erze in Haufen aufzuschütten wie zu Riotinto (in Spanien) (B. H. Z. **1861**, 303) und aus den durch die Atmosphärilien ausgelaugten Kupfersalzen das Kupfer mittelst Eisen auszufällen (Cementkupfer). Häufig werden auch Erze von der Extraktion mit einem geringen Rückhalt an Kupfer zu Halden aufgestürzt (vrgl. Verfahren auf der „Stadtberger Hütte"), wo unterstützt durch etwas zurückgebliebene Säure ein beschleunigter Verwitterungsprocess vor sich geht. Aus den Laugen, welche sich am Fuss der alten Halden sammeln, werden im Laufe der Zeit noch bedeutende Quantitäten Kupfer gewonnen. Früher war dieses Verfahren für unvollkommene Extraktionsprocesse, durch welche nur die Hälfte des Kupfers ausgebracht wurde, wie zu Huelva (B. H. Z. **1865**, 202) in Spanien eine nothwendige Ergänzung.

α. Sulfatisirung auf nassem Wege. Die Zersetzung von Sulfureten durch Schwefelsäure unter Luftzutritt bei gewöhnlicher Temperatur geht sehr langsam vor sich und ist nicht wesentlich verschieden von dem natürlichen Verwitterungsprocess.

Eine eigene Art der Sulfatisirung mit schwefliger Säure ist früher zu Linz am Rhein ausgeführt worden (Percy, Bd. I. 450) und war noch in den siebenziger Jahren auf der „Stadtberger Hütte" in Westfalen im Schwange (Ztschr. d. Ver. deut. Ing. **1872**, 305 ff.). In ein Quantum von 65 ts Erz in einer gemauerten Grube, leitete man von unten, in Schachtöfen aus Schwefelkies und Zinkblende erzeugte, schweflige Säure, Stickstoffdioxyd und Wasserdampf, also alle zur Schwefelsäurebildung nöthigen Bestandtheile. Es fand eine energisch oxydirende Wirkung auf die Sulfurete statt. Die Wirkung drang bis zur Oberfläche des Erzes vor, und die Zersetzung war in 8—9 Tagen beendigt. Der Kupfergehalt in den ausgelaugten Rückständen betrug noch 0,4—0,5 Proc.

β. Chloration auf nassem Wege. Man feuchtet das Erz mit ziemlich koncentrirter Salzsäure an und setzt es in Haufen auf. Bei der Haufenchloration werden die Sulfurete hauptsächlich von Eisenchlorid, welches sich durch die Einwirkung der Säure und des Sauerstoffs der Luft aus dem Eisengehalt des Erzes bildet, zersetzt, worauf noch näher eingegangen werden wird. Auf diese Wirkung des Eisenchlorids hat z. B. E. Kopp (D. **1871**, 199, 400) ein Extraktionsverfahren für geschwefelte Erze begründet.

b. Röstprocesse. Für diese Zwecke werden Röstprocesse zumeist mit geschwefelten Erzen und Hüttenprodukten, selten mit Karbonaten oder Rothkupfererz vorgenommen. Die allgemeinen Principien sind dieselben wie bei den Röstoperationen des trockenen Weges; die chemischen Vorgänge sind aber theilweise viel mannigfaltiger und komplicirter, weil es sich nicht mehr allein darum handelt, durch Oxydation eine gewisse Menge Schwefel etc. zu entfernen, sondern das Kupfer und die Edelmetalle in ganz bestimmte, für das jeweilige Extraktionsverfahren besonders geeignete Verbindungen überzuführen.

α. Sulfatisirende Röstung. Am einfachsten möchte die Ueberführung des Schwefelkupfers in Sulfat scheinen, welches im Wasser löslich ist. Es ist aber nicht zu ermöglichen, bei der gewöhnlichen Röstung unter Luftzutritt nur Sulfate zu erhalten. In dem Maasse wie die Röstung vorschreitet und die Sulfurete abnehmen, zersetzen sich die anfangs gebildeten Sulfate zu Oxyden. Bei äusserst feiner Zertheilung des Materials und langsamer gleichmässiger Röstung in der

Muffel, bei niedriger Temperatur, entstehen allerdings vorzugsweise Sulfate, aber abgesehen davon, dass der Zeit- und der Kostenaufwand es nicht erlaubt, grosse Massen kupferarmer Erze mit dieser Sorgfalt zu behandeln, wünscht man auch das Eisensulfat wegen der folgenden Fällprocesse völlig zu zerstören, was ohne theilweise Zersetzung des Kupfersulfates nicht möglich ist. Man zieht deshalb meist vor todt zu rösten und dann das gebildete Kupferoxyd mit Säuren, neutralen Eisenchlorürlaugen oder anderen Lösungsmitteln auszuziehen. Die Sulfatröstung in Riotinto u. a. Orten wird noch näher berührt werden.

Es sind auch vielfach Versuche gemacht worden, die Sulfatbildung des Kupfers beim Rösten durch Einwirkung von Reagentien zu förden. Bankart verarbeitete fein gemahlene Kiese mit 16 Proc. Kupfer, indem er durch Rösten in einem muffelartigen Ofen möglichst viel Kupfersulfat zu erzeugen suchte. Dieselbe Charge wurde drei Mal geröstet — das zweite Mal unter Zusatz von 20 Proc. frischem Erz, das dritte Mal mit Schwefelkies gemengt — und jedesmal mit Wasser ausgelaugt. Trotz alledem enthielten die Rückstände immer noch 0.62 Proc. Kupfer (Percy, Bd. I, 446 ff.).

Ebensowenig konnte aus den oben angeführten Gründen der Zusatz von Schwefelsäure, Eisenvitriol, Natriumbisulfat (der Rückstand von der Zersetzung des Natronsalpeters bei der Schwefelsäurefabrikation) etc. zum Ziele führen.

Das Silbersulfat ist dem Kupfersulfat gegenüber weit beständiger in der Hitze, als das Kupfersulfat verglichen mit Eisensulfat, und überdauert ersteres bei vorsichtiger Röstung. Deshalb ist es möglich gewesen, in dem Ziervogel'schen Verfahren (vrgl. Silber) einem sulfatisirenden Röstprocesse praktische Bedeutung zu geben, der ganz einzig in seiner Art dasteht.

β. Chlorirende Röstung. Was wegen des Verhaltens der Sulfate von Eisen, Kupfer und Silber in der Hitze nicht möglich gewesen war, nämlich durch Rösten nur in Wasser lösliche Verbindungen der letzteren zu erhalten, gelang durch Zusatz von Alkalichloriden. Das Eisenchlorid zersetzt sich dabei in Oxyd und das Chlorid des Kupfers geht bei Zusatz von Wasser, das des Silbers in der Lauge der Chloride in Lösung.

Dieser hochbedeutsame Process ist 1852 von Longmaid angegeben; Becchi und Haupt, dann Schaffner und später Henderson bildeten ihn praktisch und theoretisch weiter aus. Das Verfahren wird hauptsächlich für die Röstrückstände von Eisenpyriten angewandt und soll noch eingehend gewürdigt werden.

Die Anwendung der chlorirenden Röstung auf kupferreiche Hüttenprodukte (Steine, Schwarzkupfer), lediglich zur Gewinnung des Silbers aus denselben, speciell das Augustin'sche Verfahren, ist älteren Datums und wurde bereits 1845 im Mansfeld'schen angewandt (vrgl. Silber).

2. Auslaugung. Die an sich löslichen oder auf nassem bezw. trockenem Wege löslich gemachten Kupfer- und Silberverbindungen werden durch Wasser (Cu_2SO_4, $AgSO_4$, $CuCl_2$), verdünnte Salz- und Schwefelsäure (Cu, CuO, Cu_2O) oder durch salzhaltige Laugen ausgezogen (Cu, CuO, Cu_2O, $CuCl$, $AgCl$).

a. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure. Die Wahl zwischen beiden Säuren ist in vielen Fällen gleichgiltig und richtete sich danach, welche am besten und billigsten zu beschaffen ist. Beide haben ihre bestimmten Vorzüge und Nachtheile und für manche Erze oder Hüttenprodukte muss die eine oder die andere genommen werden: Salzsäure greift Eisenoxyd leichter an wie Schwefelsäure, aber in schwefelsaurer Lösung bilden sich leichter unlösliche basische Eisensalze. Man wird bei eisenreichen Erzen, gerösteten Kupfersteinen etc. der Schwefelsäure den Vorzug geben. Salzsäure ist häufig als sonst unverwerthbares Nebenprodukt billig zu haben; während aber ihre abgebrauchten Laugen meist werthlos sind, gibt es für die Sulfate der schwefelsauren Laugen Verwendung.

Wenn durch die vorbereitenden Processe Edelmetalle als Chloride vorhanden sind, muss Salzsäure zur Extraktion genommen werden, denn jene Chloride lösen sich in Laugen, welche Chloride der Alkalien, der alkalischen Erden etc. enthalten, bei Gegenwart von Salzsäure leicht, schwer dagegen, wenn viel Sulfate in der Lösung sind. In letzterem Falle müssten so viel Alkalichloride zugesetzt werden, dass diese im Ueberschusse sind.

Zusatz von Salpeter oder Braunstein zur Salzsäure kann wohl nur den Zweck haben, auf noch unzersetztes Kupfersulfuret eine oxydirende Wirkung auszuüben. Es sind hierfür eine ganze Reihe englische und ein D.R.P. No. 1577 ertheilt worden. Ein jüngeres D.R.P. No. 24989 hat die Auslaugung geschwefelter Kupfererze

ohne vorhergehende Röstung mit Bromwasser bezw. sauren Chloridlaugen mit freiem Brom zum Gegenstande.

b. Salzhaltige Laugen. Dieselben Reagentien, welche beim nassen Wege auf Kupfersulfurete chlorirend bezw. sulfatisirend wirken: Eisenchloride und Eisensulfate sind auch geeignet Kupferoxyde auszulaugen; um Kupferchlorür und Silberchlorid in Lösung überzuführen, müssen jedoch Alkalichloride in der Lauge sein.

α. Eisenchlorid und Eisenchlorür. Aus den Röstrückständen von Pyriten laugte Gossage (B. H. Z. **1860**, 256) das Kupfersulfat mit Wasser, dann Kupferoxyd mit Eisenchlorid und Salzsäure, endlich Silberchlorid mit Chlornatriumlauge aus. Schon Strohmeyer (B. H. Z. **1856**, 226) hatte auf diese Verwendbarkeit des Eisenchlorids aufmerksam gemacht. Dasselbe eignet sich aber nicht zu regenerativen Processen, weil bei der Kupferfällung durch Eisen alle Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen reducirt werden. Das Eisenchlorür der Endlaugen, welche wieder in den Process zurückgehen, wirkt ebenfalls lösend auf die Kupferoxyde. Wenn daher bei Kupferextraktionsprocessen Eisensalze gebildet werden, so ist die darauf verwandte Säure nicht schlechthin verloren, sondern kommt in dieser sekundären Wirkung zur Geltung. — Die Auslaugung durch neutrale Eisenchlorürlauge allein, unter Zusatz von Kochsalz, um Kupferchlorür in Lösung zu halten, ist das Charakteristische des Hunt-Douglas-Processes, von dem weiterhin ausführlicher die Rede sein wird.

β. Von den sonst vorgeschlagenen Extraktionsmitteln wird unterschwefligsaures Natron hauptsächlich für Silbererze (vrgl. Silber) und (kohlensaures) Ammoniak zur Verarbeitung der reichen Oxyde von der Zinkentsilberung (vrgl. das Schnabel'sche Verfahren) angewandt. — Die lösende Kraft des Ammoniaks für das Kupfer in oxydischen Erzen ist sehr bedeutend; seine praktische Verwendung scheitert aber an dem unverhältnissmässigen Verbrauch dieses kostspieligen Reagenzes, denn abgesehen von dem Verlust durch Verflüchtigung, selbst bei ausgezeichneten Apparaten, wird ein Theil während der Extraktion zu salpetriger Säure oxydirt, ein anderer grösserer wird von der Bergart des Erzes verschluckt und ist durch Destillation nicht wieder zu gewinnen. Alle Anlagen im Grossen, z. B. auf der Friedrich-Wilhelmshütte bei Commern, sind ohne Erfolg geblieben und haben wieder aufgegeben werden müssen.

3. Behandlung der Kupferlaugen. Die Kupferlaugen können ausser den Salzen von Alkalien und alkalischen Erden, Salze des Eisens, Nickels, Zinks, Wismuths, Arsens, Antimons, des Silbers und Gold enthalten. Von diesen fallen ein Theil beim Niederschlagen des Kupfers als Verunreinigungen mit aus und werden zweckmässig vorher beseitigt, weil ihre Entfernung später bei der Raffination des Kupfers Schwierigkeiten verursacht, zum Theil sogar die Erzielung einer guten Kupferqualität unmöglich macht. Die Edelmetalle müssen ebenfalls vorher abgeschieden werden, wenn man nicht etwa das Kupfer später der Elektrolyse unterwerfen will.

a. Reinigung der Kupferlaugen. Es sind vorzüglich Eisenoxyd, Antimon und Arsen, welche man zu entfernen trachtet; für die schädlichste Verunreinigung des Kupfers: das Wismuth ist noch kein praktisch bewährtes Mittel gefunden worden.

α. Eisenoxydsalze, vornehmlich Sulfate, wie sie durch die Einwirkung der Luft unterstützt durch höhere Temperatur in schwach sauren Laugen aus Oxydulsalzen entstehen, haben die Neigung, unlösliche basische Salze verschiedener Zusammensetzung zu bilden, welche zu dem Cementkupfer niederfallen. Ausserdem reduciren sich die Eisenoxydsalze in Lösung auf Kosten des Fällungsmittels, sei es Eisen z. B. (nach Berzelius in neuerer Schreibweise):

$$Fe_2S_3O_{12} + Fe_{10} + 30\,H_2O = Fe_2S_3O_{12} . 5H_6Fe_2O_6 + H_{30},$$

sei es Schwefelwasserstoff:

$$Fe_2(S_3O_{12}) + H_2S = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + S.$$

wodurch viel von diesen Reagentien zwecklos verbraucht wird, z. B. nach obiger Formel (bei der Reduktion zu Sechstelsulfat = $H_{10}\overset{II}{Fe_2}SO_{14}$) auf 2 Atome Eisen in normalem Eisenoxyd 10 Atome metallisches Eisen.

Als Gegenmittel kann Abstumpfung des grössten Theiles der Säure durch Kalkmilch u. drgl. angewandt werden, wobei Eisenoxydhydrat und basische Salze ausfallen. Auch kann Reduktion durch schweflige Säure Abhilfe schaffen, wie sie Zoppi in einem Thurm vornahm (D. **1877**, **224**, 458). Man erreicht hierdurch einen erheblich geringeren Gebrauch an Fälleisen, weil auch gleichzeitig das Kupferoxyd in Kupferoxydul übergeht:

$$2\,CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

β. Antimon und Arsen. Mit dem Eisenoxyd fällt durch Kalkmilch auch Antimon aus, und Arsen wird aus salzsauren Lösungen, wie J. Michell auf den Werken von Alderley Edge (Percy, Bd. I, 456) fand, als weisses arsensaures Eisenoxyd abgeschieden.

b. Entsilberung der Laugen. An einer rationellen Methode zur Gewinnung des meist sehr geringen Silbergehaltes der Laugen hat es lange gefehlt. Die Ausfällung des Silbers durch Kupfer ist zu langwierig und gibt nicht genügende Ausbeute. — Snelus (W. **1876**, 146) erreicht durch Einblasen von fein gemahlenem Eisenschwamm eine partielle Fällung von etwa 19 Proc. des Kupfers mit 80 Proc. des Silbergehaltes, und Gibb erzielte eine ebenso starke Anreichung des Silbers, wenn er 6 Proc. des Kupfers durch Schwefelwasserstoff niederschlug. Die weiteste Verbreitung hat das Verfahren von Claudet gefunden, Silber und Gold aus diesen Laugen durch Zusatz von Jodkalium niederzuschlagen (vrgl. Silber).

4. Fällung des Kupfers aus den Laugen. Das Eisen findet für die Ausfällung des Kupfers gegenwärtig die allgemeinste Anwendung. Theoretisch würde 88,4 Proc. des Kupfergewichtes an Eisen genügen, wenn das Kupfer als Chlorid anwesend ist; in Wirklichkeit stellt sich das Erforderniss weit höher. Bei dem grossen Eisenverbrauche der älteren Processe (bis 4 Th. Eisen auf 1 Th. Kupfer) trat häufig die Erwägung nahe, durch Anwendung anderer Fällungsmittel Vortheile zu erzielen. Von den vielen versuchsweise angewandten Reagentien haben nur Schwefelwasserstoff und Kalkmilch Bedeutung erlangt.

a. Eisen. Entsprechend dem Grade der Löslichkeit wirkt Schmiedeeisen energischer als Gusseisen und graues Roheisen rascher wie weisses. Dabei ist das von Schmiedeeisen gefällte Cementkupfer grobkörniger und leichter zu verwaschen als das von Roheisen, welches mehr schwammig ausfällt oder in Krusten auftritt.

In Schmölnitz (D. **1876**, **219**, 323) wendet man Eisen und Koks im Gemenge zum Fällen des Kupfers aus natürlichen Cementwässern an. Das Eisen wird durch die Berührung mit Koks positiv elektrisch angeregt, und durch die auftretende grössere Energie verläuft der Process rascher. Allein durch diesen Zeitgewinn ging der Eisenverbrauch um etwa ein Drittel gegen früher zurück, weil in dem ausgedehnten — eine halbe Meile langen — Luttensystem nicht mehr so viele sekundäre Wirkungen von Eisenoxydsalzen etc. mitspielen konnten. Es werden dort jährlich 15000 cbm Cementwässer verarbeitet und daraus 125 ts Garkupfer gewonnen. Die Niederschläge enthalten im Durchschnitt 57 Proc. Kupfer, das raffinirte Cementkupfer aber besteht aus 99,828 Proc. Kupfer und 0,108 Proc. Eisen.

Zumeist wendet man Eisenabfälle jeder Art an. Bei Weissblechschrot wird der fremde Metallüberzug vorher beseitigt. — Die feinste Vertheilung — und damit die rascheste Wirkung — hat das Eisen im Eisenschwamm, der wegen seiner bedeutenden Oberfläche sich sehr schnell löst. Eisenschwamm wurde bereits von Ad. Aas zu Tyndal in Norwegen zu diesem Zwecke nach einem etwa 1861 patentirten Verfahren hergestellt (Oester. Ztschr. f. B.- u. Hw. **1860**, 364; D. **1867**, **183**, 388). Beim Rösten von Schwefelkiesen mit 2 bis 3 Proc. Kupfer entstanden eisenreiche Rinden und kupferreiche Kerne. Die ersteren wurden ausgelaugt, und aus den Rückständen durch Reduktion mit Generatorgasen Eisenschwamm zum Fällen von Cementkupfer bereitet. Später nahm man dazu in England Schwefelkiesabbrände (burnt ore) mit der Absicht, deren Kupfer gleichzeitig mit in den Cementschlichen zu gewinnen. Da man aber auch zugleich die Unreinigkeiten derselben: Arsen und Blei in's Cementkupfer brachte, so beschränkte man sich später auf die ausgelaugten Rückstände (purple ore).

Der Eisenschwamm (mit 70 Proc. met. Eisen) wird zu Pulver gemahlen und in dieser Form der Lauge, welcher man durch Umrühren oder Lufteinblasen Bewegung ertheilt, in geringem Ueberschusse zugesetzt. — Für die Darstellung von Eisenschwamm zu vorliegenden Zwecken — z. Th. allerdings auch um als Schmiedeeisen verwendet zu werden — sowie für Konstruktion der Reduktionsöfen, ist von den dreissiger bis in die siebenziger Jahre eine Menge von englischen und belgischen Patenten ertheilt worden, über welche G. Lunge eine ausführliche Uebersicht gibt. Nach ihm soll 1874 die Tonne Eisenschwamm auf 45 Mark sich gestellt haben, also billiger wie Eisenschrot gewesen sein.

b. Schwefelwasserstoff. Dieses Gas, sowie Schwefelcalcium und Schwefelnatrium, sind vielfach zur Fällung des Kupfers aus seinen Laugen benutzt worden. Das Kupfer fällt beim Zusatz dieser Reagentien vor den elektropositiveren Metallen wie Arsen und Antimon, was als besonderer Vortheil hervorzuheben ist, weil man den Punkt der Entkupferung durch das Aufhören der Blaufärbung einer

Laugenprobe mit Ammoniak leicht bestimmen kann. Der Kupfersulfidniederschlag ist in Folge dessen sehr rein, muss aber filtrirt und gepresst werden, ehe man ihn weiter (auf Kupferstein oder Schwarzkupfer) verarbeiten kann.

Nachdem Methoden zur Verhüttung des Kupfers auf nassem Wege aufgekommen sind, welche den Aufwand an Eisen sehr verringern (ca. 1 Th. Eisen auf 1 Th. Kupfer), während man zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff mindestens ebensoviel Eisen und dazu noch Schwefel und Säure gebraucht:

$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S;\; CuCl_2 + H_2S = CuS + 2\,HCl,$$

wird das Eisen wohl den Vorzug behalten, wenn nicht der Schwefelwasserstoff sich als Abfall- oder als unvermeidliches Nebenprodukt darbietet.

c. Kalkmilch gibt Fällungen von Kupferoxydhydrat, welche reich an anderen Basen und Salzen sind. Dieselben werden direkt auf Schwarzkupfer verarbeitet. Da aber die Niederschläge nur wenig Kupfer (oft nur 20 Proc. neben viel Calciumsulfat (bis 40 Proc.) und gerade diejenigen Unreinigkeiten, welche man vermeiden möchte: Antimon und Arsen enthält, ohne dass diese aus den Niederschlägen beseitigt werden könnten, so wird der anfängliche Vortheil leicht bei der weiteren Verarbeitung des Kupfers wieder aufgezehrt.

5. Transport und Verwendung der Laugen. Der Laugentransport wird mittels Thon- und Kautschukröhren, durch Pumpen- oder Dampfstrahlapparate aus Hartblei bewirkt; auch Schöpfräder und hölzerne Montejus unter Anwendung von komprimirter Luft sind in Gebrauch. Am einfachsten ist es, wenn man den freien Fall hölzerner Rinnen benutzt. Diese können eine ausgedehnte Verwendung finden, wenn die Anlage: Zerkleinerungsmaschinen, Röstöfen, Laugbottiche, Fällbottiche (bezw. Bassins), auf zweckentsprechendem Terrain, terrassenförmig über einander angeordnet ist. Die Lauge braucht dann nur von unten nach oben ein Mal gehoben zu werden. — Ausser bei regenerativen Processen wird auch bei nicht regenerativen Processen ein Theil der Laugen wegen seines Gehaltes an Eisensalzen zu neuer Extraktion gebraucht. Es wird auch wohl durch Ausfällen von Eisenoxyd an der Luft die Säure theilweise regenerirt. Henderson hat ein engl. Patent darauf genommen (W. **1866**, 70), diesen Process systematisch durch Zusatz von Braunstein (1 kg auf 900 l) und Gradiren über Dornenwände zu beschleunigen. Die überflüssige Lauge beseitigt man so gut man kann, oder verarbeitet sie auf verkäufliche Nebenprodukte. Zumeist ist es Eisenvitriol, welcher durch Auskrystallisiren gewonnen wird, dann aber auch andere in den Laugen angereicherte Salze, wie die von Thonerde, Nickel etc. Häufig hat die Säure für die Extraktionsprocesse einen höheren Werth als die Salze; diese können dann durch Glühen zerstört und die Säure in Koksthürmen aufgefangen werden. Wendet man eine Hitze an, dass nur die Eisensalze sich zersetzen und laugt den Rückstand aus, so bleibt fein vertheiltes Eisenoxyd (Englisch-Roth, Caput mortuum) zurück, welches als rothe Farbe einen Markt hat.

Beim Hendersonschen Process entstehen beim Rösten (aus dem Schwefel der Rückstände) grosse Mengen Glaubersalz, von dem der Ueberschuss jedesmal beim Erkalten der Lauge auskrystallisirt.

6. Behandlung des Cementkupfers. Das Cementkupfer ist verunreinigt mit anderen durch das Eisen gefällten Metallen wie Arsen, Antimon, Wismuth; ferner durch mechanisch abgeschiedene oder durch Einwirkung der Luft ausgefallene Substanzen, wie Erztheilchen, Bergetheilchen und basische Eisensalze; endlich durch Rückstände des Fälleisens: Kieselsäure, Graphit, Eisenstückchen etc. In Folge dessen ist der Gehalt des Cementkupfers an Kupfer, sowohl bei denen aus natürlichen Cementwässern, wie aus künstlichen Laugen äusserst verschieden und schwankt von 10 Proc. bei unreinen Erzen bis zu 90 Proc. bei reinen Erzen und gut geleiteten Betrieben. Von einem grossen Theil der Verunreinigungen und von der anhängenden Säure, wird das Cementkupfer durch Wasch- und Schlämmprocesse in Trommeln, auf Schwenksieben oder Herden befreit. Hierbei fällt ein reineres, körniges Cementkupfer von 70—90 Proc. und in Sümpfen eine oder mehrere Sorten von abnehmendem Kupfergehalt. Häufig erreicht man eine ähnliche Sonderung, indem man die Lauge durch Gerinne, Kanäle oder Systeme von Fällkästen laufen lässt. Der Grund hierfür liegt darin, dass Kupfer als das gegen Eisen elektronegativste Metall zuerst ausgeschieden wird. In den vorderen Abtheilungen findet sich dann das reinste Kupfer koncentrirt; in den folgenden überwiegen die Verunreinigungen. Das reinere Cementkupfer — häufig mit Kalk eingebunden — gibt direkt im Krumm- oder Flammofen Schwarzkupfer. Die unreineren Sorten werden meist mit Zuschlägen von Schwefelverbindungen zuerst auf Kupferstein verschmolzen.

Philipps [E.P. No. 3923. 24. 10. 1877] bindet die Cementkupferschliche mit Lauge von Kochsalz und Alkalicarbonat ein und unterwirft sie nach dem Trocknen einer chlorirenden Röstung. Das Chlorsilber wird mit heisser Kochsalzlauge ausgezogen und das Kupferoxyd verschmolzen.

Deligny schlägt vor [D.R.P. No. 33968. 27. 6. 1885], durch Erhitzen des Cementkupfers mit Alkalinitratlösung Antimon und Arsen in ihre Säuren überzuführen und in einer zweiten Operation durch Natronlauge als antimonsaures und arsensaures Natron auszuziehen. Durch Fällung von arsensaurem bezw. antimonsaurem Kalk mittels Kalkwasser, wird das Alkali regenerirt. Nach einem Zusatzpatent No. 35578 ist mit Alkalinitrat allein der Zweck zu erreichen, wenn das Cementkupfer bis zur Rothglühhitze damit behandelt wird, weil das Nitrat nach seiner Zerstörung als Aetzkali wirkt.

1. Chloration auf nassem Wege.

Oxydische Kupfererze können direkt mit Salzsäure ausgelaugt werden; wenn sie aber noch unzersetzte Kupfersulfurete enthalten, wie dies häufig der Fall ist, so müssen diese durch oxydirende Wirkung zerlegt werden, wenn man sie auf nassem Wege in Lösung bringen will. Im Laboratorium bedient man sich der theuren Salpetersäure; in der hüttenmännischen Praxis hingegen erreicht man den Zweck vollständig, wenn das zerkleinerte Erz mit mässig koncentrirter Salzsäure angefeuchtet, einige Wochen oder Monate in Haufen der Einwirkung der Luft ausgesetzt bleibt. Durch zeitweiliges Umstechen wird natürlich die Zersetzung beschleunigt. Die Wirkung bei diesem Process auf die Sulfurete übt neben der Einwirkung der Luft hauptsächlich das aus dem Eisengehalt der Erze gebildete Eisenchlorid.

Kopp denkt sich den Vorgang so, dass Eisenchlorid in Eisenchlorür übergeht, indem es Chlor abgibt, welches mit Wasser Chlorwasserstoffsäure und als kräftiges Oxydationsmittel für die Sulfurete Sauerstoff in statu nascendi liefert:

$$Fe_2Cl_6 + H_2O = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + O.$$

Wenn man Eisenchlorid mit Sulfureten kocht, so gehen die Metalle als Chloride in Lösung, und der Schwefel wird zum Theil abgeschieden:

$$Cu_2S + Fe_2Cl_6 = 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl + S;\ CuS + Fe_2Cl_6 = 2\,FeCl_2 + CuCl_2 + S.$$

während er bei niederer Temperatur vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird. Das entstandene Eisenchlorür wird durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat wieder oxydirt. Freie Salzsäure, welche letzteres auflöst und wieder reaktionsfähig macht, beschleunigt den Process. Eisensulfat und Chlornatrium wirken gerade so, da sie sich zu Natriumsulfat und Eisenchlorür umsetzen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der blosse Zusatz von Chlornatrium, Seewasser etc. zum Erz, wie er vielfach vorgeschlagen ist, nur sehr langsam wirken kann, da die Verwitterung durch Bildung von Eisenvitriol erst eine Initialwirkung geben muss.

M. Schaffner hat sich um die Ausbildung dieses Processes zu Rochlitz (B.H.Z. **1862**, 173) am Südabhange des Riesengebirges grosse Verdienste erworben. Auf seinen Vorschlag wurde dort die schwer zu transportirende Salzsäure (21 bis 22° B.) durch Eisenchlorür ersetzt, welches Salz im entwässerten Zustande doppelt so viel Chlor enthält als jene. Es wurde besonders in's Auge gefasst, die Cementlaugen wieder zu gebrauchen und so gewissermaassen einen Kreisprocess zu schaffen. Eine unangenehme Seite dieses Processes ist die Bildung von viel schwammigem, sogar gallertartigem Eisenoxyd — und nach der Natur des Erzes — von ebensolchen Thonerdehydraten, welche sich zu Rochlitz beim Auslaugen so lästig erwiesen, dass man sie vorher durch gelinde Röstung zerstören musste. Bei Gegenwart von viel Eisenverbindungen (Röstrückstände von kupferhaltigen Schwefelkiesen) ist die chlorirende Röstung nach Longmaid am Platze (vrgl. Seite 327). Hunt und Douglas haben dem Eisenchlorür in dem nach ihnen benannten Processe bei der Kupferextraktion erst die richtige Verwendung gegeben (vrgl. Seite 223).

Verfahren auf der Stadtberger Hütte zu Nieder-Marsberg. (Eigene Mittheilungen und Ztschr. d. Ver. d. Ing. **1872**, 305 ff.). Die auf der Stadtberger Hütte verarbeiteten Erze der Zechsteinformation haben als Gangart festen, dichten, grauschwarzen Kieselschiefer. In den oberen Lagen sind sie überwiegend in Carbonat übergegangen, in grösserer Teufe findet sich wesentlich Kupferglanz, Kupferkies und gediegenes Kupfer eingesprengt. Diese Verhältnisse machen die

gegenwärtig etwa 2 Proc. Kupfer haltenden Erze sehr geeignet für die Chloration auf nassem Wege. Der Verbrauch an Säure und Eisen ist verhältnissmässig gering.

Eine ältere Analyse von Erzen der Grube Minna, welche auch jetzt einen grossen Theil des Bedarfes deckt, gibt folgende Zusammensetzung:

SiO_2	88.100
Cu	1.560
Fe	3.500
S	1.234
CaO	1.904
Al_2O_3	1,500
CO_2	1.562
Blei, Arsen	—
	99,260

Auf der unteren Hütte fand früher die bereits erwähnte Sulfatisirung auf nassem Wege statt (vrgl. Seite 317). Auf der mittleren Hütte werden oxydische Erze in 20 Laugekästen zu 600 Ctr. verarbeitet. Auf der oberen Hütte findet Chloration mit Salzsäure statt. Das Erz wird durch Brechwerke und Walzen mässig zerkleinert (unter 13 mm), dann mit Salzsäure benetzt und ca. 2 Monate auf Haufen dem Chlorirungsprocesse überlassen. Darauf erfolgt in 2 bis 3 Wochen eine systematische Auslaugung in 62 Laugkästen (zu 1000 bis 2000 Ctr.) mit doppeltem Boden, wobei die durchfiltrirte Lauge von Schöpfrädern gehoben und durch Rinnen immer wieder auf das Erz zurückgeführt wird. Wenn die Lauge ca. 30 g Kupfer im Liter enthält, geht sie zur Cementation. Zur Erschöpfung des Erzes (auf 0.2 Proc. etwa) wird zuletzt frische Salzsäure benutzt.

Das Ausfällen des Cementkupfers geschieht in Kästen mit Rührwerk, durch Blechabfälle, ohne Erwärmen. Der Eisenverbrauch ist etwa 110 Th. Eisen auf 100 Th. Kupfer. Die Eisentheilchen werden in einer Trommel ausgehalten und darauf das Cementkupfer in einer langen Trommel mit entgegenströmendem Wasser verwaschen. Hierbei fallen eisenoxydreiche Schlämme und Cementkupfer mit 92 bis 93 Proc. Kupfer (der Rest ist Eisenoxyd, Sauerstoff und Spuren von Arsen, Antimon und Silber), welches man direkt raffinirt, während die geringere Sorte erst im Krummofen auf Schwarzkupfer verschmolzen wird.

Das Raffinad ist von bester Qualität und enthält 99.6 bis 99.8 Proc. Kupfer. Die Produktion beträgt über 700 ts, davon entfallen etwa 40 ts auf die kupferhaltigen Wässer der alten Halden (vrgl. Seite 317).

Das günstige Resultat dieses Betriebes ist wesentlich der gegen Säuren widerstandsfähigen Gangart beizumessen. Jede Röstung ist überflüssig. Die Lauge ist über ein Jahr im Gebrauche und reichert sich nur sehr langsam mit Chlorcalcium, Aluminiumchlorid etc. an, da Calciumsulfat und Eisenhydroxyd sich während des Lauge- und Fällprocesses ständig ausscheiden.

Die Erze enthalten auch 0,003 Proc. Silber, welches theilweise bei der seit einigen Jahren eingeführten elektrolytischen Kupferraffination gewonnen wird (vrgl. Seite 32 bis 39).

Der Hunt-Douglas-Process. (D. **1870**. Bd. **196**. 136 ff.; Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. Bd. **24**. 325; Bd. **27**. 155). Die Erfinder dieser Methode haben sich das Verdienst erworben zu zeigen, wie man durch einfache Regeneration einer neutralen Lauge von Eisenchlorür und Kochsalz zu einem bequem zu handhabenden regenerativen Processe gelangt, welcher auf die meisten Erze anwendbar ist, bei geringem Verbrauch an Reagentien und Fälleisen, auch aus unreinen Erzen, ein reines Cementkupfer liefert, und die übeln Einwirkungen der Erdbasen bedeutend verringert.

Eine Anregung zu dieser Erfindung hat das Verfahren von Whelpley und Storer gegeben (B. H. Z. **1867**. 249). Diese blasen geschwefelte Kupfererze in Pulverform mit Kohlenstaub durch einen Ofenschacht, wo dieselben bei hoher Temperatur rasch abrösten und direkt in Laugebassins fallen (daher der Name „water furnace“). In der letzten Kammer absorbirt ein Sprühregen von Kalkmilch — durch ein Wasserad hervorgebracht — den feinen Staub und die schweflige Säure. Die Lauge enthält Chlorcalcium und Chlornatrium und durch die Gegenwart von schwefliger Säure bildet sich Calciumsulfat und Kupferchlorür. Durch Ausfällen des letzteren mit Kalkmilch wird die Lauge regenerirt.

Das gebildete Eisenchlorür wird durch Kupferoxyd niedergeschlagen:

$$3\,CuO + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 2\,CuCl + CuCl_2 + Fe_2(OH)_6.$$

a. Chemische Beziehungen. Das Hunt-Douglas-Verfahren beruht darauf, dass Eisenchlorür natürliche oder durch Röstung hergestellte oxydische Kupfer- und Silberverbindungen in Chloride verwandelt, wobei sich in neutraler Lauge ein entsprechendes Aequivalent Eisenoxydhydrat ausscheidet. Durch die Fällung des Kupfers mit Eisen wird genau das verbrauchte Quantum Eisenchlorür wieder gebildet und damit die lösende Kraft der Lauge regenerirt, so dass theoretisch ausser dem Eisen kein Reagenz weiter verbraucht wird.

Die einschlägigen Reaktionen wie sie H. Meyer bereits auf Schaffners Anregung experimentell feststellte (B. H. Z. **1862**, 182), sind folgende:

1) $3\,Cu_2O + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 4\,CuCl + Cu_2 + Fe_2(OH)_6$

2) $3\,CuO + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 2\,CuCl + CuCl_2 + Fe_2(OH)_6$.

Das (Gleich. 1) auftretende metallische Kupfer wird durch (warmes) Kupferchlorid (Gleich. 2) in Chlorür umgesetzt: $Cu + CuCl_2 = 2\,CuCl$. Wenn mithin gleiche Mengen Kupferoxyd und Kupferoxydul an der Reaktion theilnehmen, so entsteht nur Kupferchlorür, welches durch Chloride von Alkalien oder Erdbasen ebenso leicht in Lösung geht, wie das ihm chemisch verwandte Silberchlorid. Auf ersteres wirken ausserdem Zinkchlorid, Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Manganchlorür etc. lösend. Das Verhalten des Kupferoxyduls gegen Chloride zeigt ebenfalls mit dem des Silberoxydes viel Uebereinstimmung, indem es die vorerwähnten Chloride und ausserdem Magnesiumchlorid (nicht aber das von Calcium) theils zu Oxyhydraten, theils zu Oxychloriden zersetzt, wobei es selbst in Kupferchlorür übergeht:

$$Cu_2O + MgCl_2 + H_2O = 2\,CuCl + Mg(OH)_2.$$

Es kann mithin bei Gegenwart von Kupferoxydul nur Calciumchlorid in die neutrale Lösung übergehen. Besonders wichtig ist, dass auch Antimon und Arsen ungelöst in den Rückständen bleiben.

Das Verhalten des Eisenchlorürs gegen Kalk und die anderen oben erwähnten Basen ist ein Aehnliches wie gegen Kupfer; schon Meyer gibt als Resultat der Umsetzung einerseits Chlorcalcium, andererseits Eisenoxydhydrat gemischt mit etwas Eisenoxychlorid an.

b. Röstung. Der Grad der Zerkleinerung hat sich nach der Natur der Erze zu richten: fein eingesprengte müssen meist sandfein gemahlen werden; wenn aber die Röstung sie porös macht, wie bei Gehalt an Schwefelkies, so genügt ein gröberes Korn. Die Erze müssen das Kupfer möglichst vollständig in oxydischer Verbindung enthalten, geschwefelte sind deshalb sorgfältig, zuletzt im Flamm- oder Muffelofen, abzurösten. Ebenso ist es gut, bei Kupfercarbonaten die Kohlensäure durch leichtes Brennen zu verjagen und bei Ziegelerzen die Hälfte des Oxyduls in Oxyd zu verwandeln.

Wenn die Röstung bis zur völligen Oxydation des Kupfers gediehen ist, befindet sich dieses theils im Zustande des Vitriols, theils des Oxydes und Oxyduls. Die Menge des letzteren beträgt nach Plattner 20 bis 30 Proc. des Kupfergehaltes. Eine weitere Röstung zur Zerstörung des Vitriols würde zugleich die Menge des sehr erwünschten Kupferoxyduls vermindern. Man spart deshalb Zeit und Brennstoff und schafft lieber die Schwefelsäure durch Kalk aus dem Bade fort.

c. Extraktion. Das „Bad" erhält eine Koncentration, dass 1000 kg Wasser ein Aequivalent Eisenchlorür (127 kg $FeCl_2$) und 200 kg Chlornatrium enthalten. Bei dieser Zusammensetzung hat das Bad etwa 24,5 Proc. feste Bestandtheile, — darunter 14,5 Proc. Chlor — und genügt 90 kg Kupfer aufzulösen, während man praktisch nur 60 bis 70 kg (ca. 5 Proc. des Bades) rechnet. Das Eisenchlorür des ursprünglichen Bades kann man auch durch Eisenvitriol und Chlorcalcium herstellen, wobei sich die Schwefelsäure an Kalk gebunden als Gyps ausscheidet.

Man extrahirt die Erze je nach ihrer Zerkleinerung und Beschaffenheit durch Dekantation mit Umrühren oder durch Filtration; jedenfalls aber wird das Bad durch eingeleiteten Wasserdampf erwärmt, da die Lösungskraft, ausser mit der Koncentration, mit der Temperatur des Bades wächst. Nach Beendigung der Extraktion wird die Lauge in Klärgefässe abgelassen und der Rückstand mit heisser Lauge ausgewaschen. Die geklärte Lauge geht zur Fällung mit Eisen.

d. Verbrauch an Eisen. Der Eisenverbrauch gestaltet sich am günstigsten, wenn gleiche Mengen Kupfer als Oxyd und als Oxydul zur Extraktion kommen, in diesem Falle geht nur Kupferchlorür in Lösung und es genügen 44,2 Th. Eisen (½ Aequiv.) um 100 Th. Kupfer auszufällen, während bei Extraktion von Kupferoxyd (Gleich. 2) theoretisch 2 Th. Eisen für 3 Th. Kupfer (60 Fe : 100 Cu) ausreichen. Praktisch sollen auch nur 60 bis 70 Th. Eisen auf 100 Th. Kupfer erforderlich sein, weil keine freien Säuren und keine Eisenoxydsalze vorhanden sind, welche letzteren sich auf Kosten des Fälleisens reduciren.

Im Anfang schlägt sich das Kupfer, besonders aus heisser Lösung, rasch nieder; die vollständige Entkupferung der neutralen Lauge jedoch erfordert lange Zeit. Man braucht indess das Ende gar nicht abzuwarten, da das Bad zu neuer Extraktion verwendet wird.

e. Regeneration des Bades. Durch die Aufnahme von Eisenchlorür bei der Fällung des Kupfers ist die Lauge noch nicht vollkommen wieder hergestellt. Die Abscheidung von basischem Eisensalz durch die Oxydationswirkung der Luft ist nicht ganz zu verhindern und bei der Umsetzung des Eisenchlorürs mit den Kupferoxyden fällt ausser Eisenoxydhydrat etwas Eisenoxychlorid aus. Auf diese Weise findet ein Verlust an Chlor und Eisen statt, welcher ersetzt werden muss. Der Ersatz an Eisen geschieht am einfachsten und billigsten durch den bei der Röstung entstehenden Eisenvitriol; es ist dann nur von Zeit zu Zeit nöthig, die noch vom Kupfervitriol herrührende Schwefelsäure durch Zusatz von Calciumchlorid zu fällen, wodurch dann zugleich das nöthige Chlor in das Bad zurückgebracht wird. Man kann auch Kochsalz zusetzen und Glaubersalz auskrystallisiren lassen.

Das Bad muss öfter auf seinen Gehalt an Eisenchlorür untersucht werden. Dies geschieht, indem man eine Probe der entkupferten Flüssigkeit stark verdünnt, reichlich mit Schwefelsäure und Mangansulfat versetzt und mit Chamäleon titrirt.

Wenn die Erze kalkhaltig sind, so bildet sich allerdings auf Kosten des Eisenchlorürs Calciumchlorid, welches zunächst in Lösung geht; der Kalk scheidet sich aber später als Gyps wieder aus. Da die übrigen Basen: Zink, Nickel, Magnesia etc., wie bereits früher erwähnt, als Chloride nicht in Lösung bleiben können, weil sie sich mit Kupferoxydul zersetzen, so erhält sich das Bad von fremden Bestandtheilen rein und kann sehr lange in Benutzung bleiben.

f. Betriebe nach dem Hunt-Douglas-Processe. (B.H.Z. **1873**, 362; **1876**, 257; „The Hunt- and Douglas-Process for Extracting Copper from its Ores." Boston. Ringman **1876**.) Nach und nach entstanden zahlreiche Betriebe nach diesem Verfahren in Chile, Pennsylvanien, Nord-Carolina; auch im Westen der Ver. St. v. N.-A. in Neu-Mexiko, Kalifornien, besonders aber in Colorado fand der Betrieb auf kupferhaltige Silbererze vielfach Anwendung, indem hier zugleich die bei dem mexikanischen Patioprocess wirksame Zersetzung von Silbersulfureten

$$CuCl_2 + Ag_2S = CuS + 2\,AgCl$$
$$2\,CuCl + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl$$

durch das Kupferchlorid, bezw. Kupferchlorür, der heissen Lauge benutzt wird. Im Uebrigen wurden die mannigfaltigsten Erze mit 2 bis 12 Proc. Kupfer verarbeitet, z. B. kupferhaltige Brauneisensteine (Purpurerze), Kupfercarbonate zum Theil mit viel Calcium- und Magnesiumcarbonat in der Gangart etc. Die Rückstände enthielten meist noch 0,5 Proc. Kupfer.

Die bedeutendste Anlage in Nord-Carolina, welche als Typus für die Entwicklung des Processes in der Praxis gelten kann, ist die Ore Knop Grube zu Asche County. Die Erze enthalten 11,90 Proc. Kupfer; davon nach der Röstung 7,75 Proc. als Oxyd und Oxydul, 0,39 Proc. als Sulfat und 3,76 Proc. als Sulfuret. Die Zerkleinerung wechselte nach der Natur der Erze von 1 bis 4 mm.

Die einzelnen Apparate der Anlage legt man mit Benutzung der Terrainverhältnisse terrassenförmig übereinander, so dass nur die Endlauge von unten nach oben zurückgepumpt zu werden braucht. Ein System genügt zur Verarbeitung von 12 ts Erz in 24 Stunden. Nachdem dasselbe in 6 dreiherdigen Röstöfen vorbereitet ist, laugt man es in 8 Rührfässern von 8 Fuss Weite und 8 Fuss Tiefe aus, wobei die Lauge durch Dampf eine Temperatur von 180° Fahrh. (82° C.) erhält. Die Bottiche sind mit Deckeln geschlossen, um die Luft abzuhalten und die Hitze zu konserviren. Die Lauge und das Waschwasser klärt sich in 20 Niederschlagsgefässen von 10 Fuss Weite und 5 Fuss Tiefe in 4 Stunden, und wird dann in 12 Fällbottichen von 12 Fuss Weite und 5 Fuss Tiefe — mit 12000 Pfund Eisenabfällen — entkupfert. Der Eisenverbrauch beträgt 70 Proc. des Kupfers.

Das Cementkupfer enthält 75 bis 80 Proc. Kupfer; seine Verunreinigungen bestehen hauptsächlich in Eisenoxydhydrat und feinen Schlämmen der Bergart. Der Rückhalt an Kupfer in den Rückständen ist auf 1/3 bis 1/2 Proc. angegeben. Die Leistungsfähigkeit soll 1875 gegen 2000 ts Kupfer im Jahre betragen haben. Die Kosten beliefen sich incl. Bergbau auf 8 Cts. für das Pfund (100 kg ca. 74 Mark), davon entfiel ein Viertel auf das Eisen, welches einen weiten Transport hatte.

Zu Deva in Siebenbürgen laugt man Malachiterze mit 2 Proc. Kupfer, welche ausserdem noch Carbonate von Eisen, Kalk und Magnesia enthalten, mit saurer Eisenchlorürlauge aus, so dass die Rückstände bis auf 0,12 Proc. Kupfer erschöpft werden. (Oester. Ztschr. **1876**, 489.)

Es verdient übrigens erwähnt zu werden, dass auf der Stephanshütte in Oberungarn bereits gegen Mitte der sechziger Jahre aus sogenannten Abzugsspeisen von folgender Zusammensetzung:

Cu	37,50 %
S	3,19 „
Sb	45,73 „
Fe	11,69 „
Co	0,74 „
Ni	1,15 „
	100,00 %

sowie versuchsweise aus Antimon-Fahlerzen mit 33 Proc. Kupfer und 1,6 Proc. Silber, deren Gangart überwiegend Spatheisenstein, daneben wenig Schwerspath, Quarz und Schiefer war, Kupfer und Silber mit neutraler Eisenchlorürlauge ausgezogen worden ist, und zwar auf die Bemühungen von J. L. Kleinschmiedt hin (B.H.Z. **1866**, 133) mit klarer Erkenntniss vom Verlaufe dieses Processes.

Das durch Extraktion gewonnene Kupfer war von vorzüglicher Qualität, während bei der Verarbeitung auf trockenem Wege nur ein minderwerthiges Raffinad erhalten wurde. Gegenwärtig wird dieses Fahlerzkupfer auf der Stephanshütte elektrolytisch gereinigt (vrgl. Seite 37).

g. Neue Vorschläge von Hunt. Unter allen nassen Extraktionsverfahren für Kupfererze ist beim Hunt-Douglas-Process der schädliche Einfluss der alkalischen Erden auf das möglich geringste Maass zurückgeführt; ausserdem wird bei Aufwand von wenig Reagentien und wenig Fälleisen ein reines besonders antimon- und arsenfreies Kupfer gewonnen. In diesen Punkten liegt die Hauptempfehlung des Verfahrens. Auf der anderen Seite sind wegen der feinen Zerkleinerung meist Umrührvorrichtungen und immer Erwärmung der Flüssigkeit beim Auslaugen und Waschen des Rückstandes erforderlich. Trotz alledem bleibt doch noch ein halbes Procent Kupfer in den Rückständen. Für arme Erze kann das Verfahren deshalb nur unter besonderen Umständen vortheilhaft sein; für solche mit kieseliger Gangart ist die Anwendung von Säuren rationeller, mit welcher die Rückstände bei mässiger Zerkleinerung, ohne Röstung, Umrühren und Erwärmen der Lauge auf ein Viertel Procent heruntergebracht werden können.

Die Gewinnung von Silber und Gold aus den Laugen des Hunt-Douglas-Processes (wie er 1869 patentirt worden ist) hat seine Schwierigkeiten. Sie können durch Kupfer (in Form von Granalien, Cementkupfer, Kupferschwamm) ausgefällt werden, was aber lange Zeit in Anspruch nimmt, da erst alles Kupferchlorid zu Chlorür reducirt werden muss, bevor die Edelmetalle sich in der neutralen Lauge langsam abscheiden. Die Claudet'sche Methode, dieselben durch Jodkalium zu fällen, ist hier nicht anwendbar, weil bei dem grossen Kupferchlorürgehalt der Lauge Kupferjodür mitfällt.

Diese Schattenseite kommt bei silberhaltigen Erzen noch zu den bereits erwähnten hinzu, weshalb Th. Sterry Hunt in Canada noch einen anderen, ebenfalls regenerativen Kupferextraktionsprocess für Erze und Hüttenprodukte, der mit sauren Laugen arbeitet (B.H.Z. **1885**, 15), angegeben hat.

Der Kreisprocess ist folgender: Man laugt mit verdünnter Schwefelsäure oxydische (bezw. geröstete) Kupfererze aus und fügt nach dem Abklären der Lauge ein gleiches Aequivalent Chlornatrium (wie die Lösung Kupfervitriol enthält) hinzu:

$$1)\ 2\,CuSO_4 + 2\,NaCl = CuSO_4 + CuCl_2 + Na_2SO_4,$$

leitet dann schweflige Säure ein:

$$2)\ CuSO_4 + CuCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,CuCl + 2\,H_2SO_4,$$

worauf das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Kupferchlorür grösstentheils ausfällt. Nach Oxydation der schwefligen Säure im Bade ist dasselbe zur Extraktion einer frischen Portion Erz fertig. Der geringe Rückhalt an Kupferchlorür chlorirt Silber, ohne es indess zu lösen.

Bei silberhaltigen Erzen muss das Gleichgewicht zwischen Kupfervitriol und Kochsalz (Gleich. 1) gewahrt werden. Bei einem Ueberschuss von letzterem entsteht mehr Kupferchlorid und aus diesem durch schweflige Säure Salzsäure:

$$3)\ 2\,CuCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,CuCl + 2\,HCl + H_2SO_4.$$

Die Salzsäure bildet bei der Extraktion wieder Kupferchlorid und dieses löst Silber. Aus den Rückständen kann Silber durch Kochsalzlauge, durch Amalgamation oder auf andere Weise extrahirt werden.

Das gewonnene Kupferchlorür wird gewaschen und leicht durch Eisen reducirt oder durch Kalkmilch zersetzt: im einen Falle entsteht Eisenchlorür, im an-

deren Chlorcalcium, welche beide geeignet sind, statt Chlornatrium dem Bade zugesetzt zu werden.

Das Bad muss von Zeit zu Zeit abgelegt werden, da sich ausser Glaubersalz, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Magnesiumsulfat etc. darin anreichern.

Dieser neue Process verspricht sehr viel: er will sämmtliche Mängel des älteren Verfahrens vermeiden und ausserdem noch den Aufwand an Eisen (oder Kalk) auf ein Minimum beschränken. Unverkennbar konsumirt er sehr viel schweflige Säure. Es bleibt abzuwarten, was das Verfahren leisten wird. Ein Amerikaner, ein Mann der Praxis, erklärt, der Process sei längst aus dem Versuchsstadium heraus.

2. Chlorirende Röstung.

Verfahren von Becchi und Haupt. Becchi aus Florenz und Haupt aus Freiberg haben zuerst die von Longmaid 1852 angegebene chlorirende Röstung für Kupfererze zu Capanne-vechie bei Massa Maritima im Toskanischen im Grossen ausgeführt (D. **142**, 336; **147**, 101). Die dortigen armen Erze (auf einem Quarzgang im Jurakalk) waren wegen ihrer Zusammensetzung (1,75—2 Proc. Kupfer; Beimengungen: Schwefelkies, Arsenkies, Zinnkies oder Blende nebst Antimonerz; Gangart: Schwerspath und Quarz) schwer auf trockenem Wege zu verhütten, und es kamen bei ein Drittel Kupferverlust die 100 kg Kupfer auf 290 Frs. (232 Mark) zu stehen, während der nasse Weg nach dem neuen Verfahren kaum den dritten Theil dieser Kosten verursachte.

Das zerkleinerte Erz wurde zunächst einer mehrfachen Röstung, zuletzt mit Kohle, unterworfen. Dann folgte eine sorgfältige Röstung unter Zusatz von Chlornatrium im Flammofen. Die Auslaugung mit Wasser und etwas Salzsäure ging am besten von statten, wenn das Röstgut damit angefeuchtet eine Zeit lang lagerte.

Wie bei der Ziervogel'schen Methode (vrgl. Silber: Sulfatisirende Röstung) genau der Punkt zu treffen ist, wo die Sulfate des Eisens und des Kupfers durch Röstung zerstört sind und das Silbersulfat allein als löslicher Theil zurückbleibt, so müsste bei der sulfatisirenden Röstung von Kupferkies genau der Punkt getroffen werden, wo Eisenoxyd einerseits, Kupfersulfat andererseits vorhanden ist. Dies ist aber nicht möglich, weil die Grenze der Zersetzung zwischen Eisensulfat und Kupfersulfat zu wenig scharf ist. Dagegen ist sie zwischen Eisenchlorid und Kupferchlorid hinlänglich markirt und damit ist durch chlorirendes Rösten die Möglichkeit einer Trennung gegeben. Die etwas komplicirteren Erscheinungen dieses Röstprocesses sind aber nicht sogleich klar erkannt und Jahre lang (hauptsächlich zwischen Gruner, Bischoff und Gurlt) ein Gegenstand der Kontroverse gewesen (Berggeist **1858** und **1860**). Schaffners Untersuchungen brachten zuerst einiges Licht in die Sache.

Bei der oben mitgetheilten ersten Ausführung des Verfahrens ist die Röstung durch Zusatz von Kohle entschieden zu weit getrieben; man hat im wesentlichen nur noch Kupferoxyd gehabt. Schaffner zeigte, der günstigste Punkt (bei gelinder Röstung) sei der, wenn möglichst viel Eisenoxyd und möglichst viel Kupfersulfat vorhanden ist, denn das Sulfat setzt sich direkt mit dem Natriumchlorid um. Da diese Grenze aber zu wenig scharf ist, so ist für den Process wesentlich, dass durch einen Rückhalt an unzersetztem Sulfuret während des chlorirenden Röstprocesses selbst Schwefelsäure und indirekt Salzsäure gebildet wird, welcher die Chlorirung der Oxyde zufällt.

Das Verfahren nach Henderson. Allgemeines. Grosse Bedeutung hat der chlorirende Röstprocess gewonnen, nachdem er durch Henderson für die Kupfergewinnung aus Schwefelkiesabbränden angewandt worden ist. Im Jahre 1838 verlieh der damalige König von Neapel dem Hause Faix u. Comp. in Marseille ein Handelsmonopol auf den sicilianischen Schwefel. Die hieraus folgende Preissteigerung führte zunächst in England dazu, denselben durch Anwendung von Schwefelkies bei der Schwefelsäurefabrikation zu ersetzen. Da die englischen Gruben bald den Bedarf nicht mehr deckten, wurden Kiese von Spanien, Portugal, Schweden, Norwegen, Deutschland, Ungarn herangezogen. Zur Kupfergewinnung dienten fast allein die Abbrände der spanisch-portugiesischen Kiese von den Gruben: Rio Tinto, Tarsis, San Domingos etc. Ihre Einführung begann 1853 und bereits 1869 betrug ihr Quantum 260000 ts, während der Gesammtverbrauch an Schwefelkies 400000 ts fast erreichte. Gegenwärtig sind in England über 20 Hütten mit der Verarbeitung der Röstrückstände auf Kupfer beschäftigt.

Den bedeutendsten Aufschwung nahm diese Industrie zuerst im Tynedistrikt (New-Castle) in enger Wechselwirkung mit der Sodaindustrie, für welche man die Kiese

in Gerstenhöfer'schen Oefen zur Schwefelsäureerzeugung abröstete, um dann die entschwefelten Rückstände (burnt ore) zur Kupferextraktion zu liefern; die entkupferten und entsilberten Rückstände gingen nach der Auslaugung noch als geschätztes Eisenerz an die Eisenhütten.

Bald griff auch der Import spanischer und anderer ausländischer Schwefelkiese auf dem europäischen Kontinente Platz und jene ursprünglich englische Industrie erhielt eine weite Verbreitung. So finden sich gegenwärtig bedeutende Anlagen in Hamburg, Duisburg, Hemixen in Belgien und an anderen Orten. 1879 wurden 1.5 bis 2 Millionen Tonnen Kiese aus Spanien exportirt, darunter 610000 ts nach England (vrgl. Statistisches über das Kupfer).

Die verschiedenen Industrien müssen sich wegen der oben erwähnten Wechselbeziehungen gegenseitig in die Hand arbeiten. Den Schwefelsäurefabriken liegt es ob, die Abröstung des Schwefels bis zu einem gewissen Grade zu treiben, der die rentabelste Extraktion des Kupfers ermöglicht, und die Extraktionsanstalten ihrerseits haben für genügende Befreiung der Abbrände (mit 60 bis 65 Proc. Eisen) von Schwefel und Kupfer zu sorgen, damit sie sich zur Erzeugung eines guten Eisens eignen.

Auch in Oker am Unterharz ist seit 1870 das englische Extraktionsverfahren für die eigenen kupferarmen aber schwefelkiesreichen Erze aus dem Rammelsberge (vrgl. Seite 283) mit bestem Erfolge eingeführt. Früher verarbeitete man dieselben in Krummöfen, welchen indessen, wegen der (nach der Röstung) eisenoxydreichen Erze, nur eine Dauer von 48 bis 72 Stunden beschieden war; auch fanden bedeutende Metallverluste durch Verschlackung und durch Flugstaubbildung statt. Der Uebergang zu höheren Oefen hätte einen bedeutenden Zuschlag an Kieselsäure nach sich gezogen, um das Eisen zu verschlacken, wenn man sich bei der energischeren Oxydationswirkung nicht der reichlichen Bildung von Sauen aussetzen wollte. Eine derartige Verhüttung war aber für die armen Erze zu kostspielig, und deshalb erschien ein grade für diese Erze geeignetes Extraktionsverfahren wie die chlorirende Röstung als ein erwünschter Ausweg.

Das Henderson'sche Verfahren in den verschiedenen Ländern hat sich sehr gleichartig entwickelt, deshalb mag eine allgemeine Schilderung genügen, welche wichtigere Besonderheiten der einzelnen Betriebe berücksichtigt, sich aber zumeist an die exakte Darstellung von Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **1877** B., 156) anschliesst, weil diese sich auf ausführliche analytische Untersuchungen stützt (vrgl. „Die Verarbeitung kupferhaltiger Schwefelkiesabbrände" von Dr. Konrad Jurisch 1894.)

a. Erze. Die meisten der Hütten in England und anderwärts verarbeiten spanische kupferhaltige Pyrite. Diese Schwefelkiese sind ziemlich frei von Bergart und stellen ein dichtes und sprödes Erz dar, in dem das Kupfersulfuret sehr gleichmässig vertheilt ist. Häufig betreiben mehrere Schwefelsäurefabriken zur Verarbeitung ihrer Abbrände eine Extraktionsanstalt gemeinsam. In Duisburg halten die Abbrände von Riotintokiesen 2 bis 8 Proc. Kupfer und bis 60 Proc. Eisen. Die rohen Kiese geben 73 Proc. Abbrände und für beide wird folgende durchschnittliche Zusammensetzung angegeben. (B. H. Z. **1886**, 239.)

Rohe Kiese			Abbrände		
Fe	43.00	%	Fe	58.25	%
Cu	3.00	„	Cu	4,14	„
S	49.50	„	S	3.76	„
Pb	1.00	„	Pb	1.14	„
Ag	0.0026	„	Zn	0.37	„
Au	0.000018	„	As	0,25	„
As	Kleine Mengen bis Spuren		CaO	0,25	„
Sb			O	26.93	„
Zn			H_2O	3.85	„
Bi				98.94	%
Tl					
Se					

In Hemixen werden Abbrände von norwegischen Kiesen aus Vignaes extrahirt mit durchschnittlich 5.5 Proc. Kupfer und 6 Proc. Schwefel. — Die kupferarmen Rammelsberger Erze in Oker sind gleichfalls als kupferhaltiger Schwefelkies zu betrachten und enthalten in Bausch und Bogen: Schwefelkies 60 Proc., Kupferkies 23 Proc. (ca. 8 Proc. Cu), Zinkblende 6 Proc., Bleiglanz 2 Proc., Gangart 6 Proc. Diese Erze werden in der dortigen Schwefelsäurefabrik abgeröstet und ihre Ab-

brände enthalten 6 bis 9 Proc. Kupfer und 5 bis 8 Proc. Schwefel. Eine genaue Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Cu	7.83 %	S	3.80 %	
Fe	40.53 „	SO_3	9.51 „	(mit 3.8 S)
Pb	2.09 „	Al_2O_3	4.43 „	
Ag	0.008 „	Sonstige Gangart .	11.65 „	
Zn	1.95 „			
Mn	0.40 „		82.27 %	

Der Rest ist Sauerstoff, denn die Metalle sind überwiegend in Oxyde übergegangen. Die Schwefelsäure ist theils an Kalk gebunden, theils an Metalloxyde, und zwar in der Reihenfolge der Feuerbeständigkeit ihrer Sulfate: Blei, Silber, Zink, Kupfer, Eisen.

Man kann den Schwefel vorzugsweise an Eisen gebunden annehmen. Das Schwefeleisen kann sowohl roher Kies sein, welcher sich der Röstung entzogen hat, als auch eine nicht völlig abgeröstete Schwefelungsstufe. Das Kupfer ist ausser als Sulfat noch als Oxyd, Oxydul und Halbschwefelkupfer vorhanden. Die Menge des letzteren ist jedenfalls grösser als dem Antheil pro rata des unzersetzten Eisenkieses entspricht, weil das Halbschwefelkupfer zu Kernbildungen neigt. Es geht dies auch daraus hervor, dass ungefähr ein Drittel des Kupfergehaltes der Kiesabbrände weder durch Wasser noch durch Salzsäure zu extrahiren ist.

b. Röstprozess. Die Abbrände dürfen zweckmässig nur eine dem Kupfergehalt ungefähr gleiche bis höchstens anderthalbfache Menge Schwefel enthalten. Sie werden in Oker (und vielfach in England) durch Kollergänge unter Zusatz von Alkalichloriden auf ein Korn von 2 mm gemahlen, wodurch man eine sehr innige Mischung erzielt; anderwärts, z. B. in Hemixen, wo grössere Massen zu bewältigen sind, wendet man Feinwalzwerke zum Zerkleinern an, mischt in Trommeln mit Kochsalz und bewirkt den Transport durch endlose Ketten oder Transportschnecken. Der Zusatz an Kochsalz — in Oker verwendet man 15, früher 20 Proc. Stassfurter Abraumsalz (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) — beträgt je nach dem Kupfer- und Silbergehalt 10 bis 30 Proc. des Erzgewichtes; auch hat man häufig die Gepflogenheit, einen Theil vor, den anderen erst während des Röstprozesses zuzugeben.

Zur Röstung dienen Flamm- und Muffelöfen verschiedener Konstruktion. Der rotirende Röstofen von Gibbs und Gelstharpe in England mit direkter Feuerung und mechanischer Krählvorrichtung entspricht den Anforderungen vollkommen. Der Pflug in diesem mechanischen Ofen beschreibt eine beliebig zu regulirende Spirale, und da kein Theil des Röstgutes länger als der andere an der Feuerbrücke verweilt, wird es sehr gleichmässig abgeröstet. In Duisburg hat man Muffelöfen für 2 bis 3 ts, in Hemixen solche von 40 qm Röstfläche für 5 ts Beschickung. In Oker sind Gasmuffelöfen für 2,5 ts in Gebrauch von 8,75 m lichter Länge, 3.50 m Breite und 0.68 m Höhe der Muffel, unter deren Boden das Gas in fünf Zügen cirkulirt. Da es vor allem darauf ankommt, eine niedrige, gleichmässige Hitze zu haben, so verdient letztere Art wohl den Vorzug, weil sie durch Absperren des Gases, auch in den einzelnen Kanälen, am besten zu reguliren sind. Das Erz wird durch drei Füllöffnungen im Ofengewölbe aufgegeben und 50 bis 150 mm hoch auf der Herdsohle ausgebreitet. An manchen Orten, wo das Erzgemisch Tage lang auf dem Ofen vorgewärmt ist, wie in Hemixen, bringt man es bis auf 4 Chargen den Tag, in Oker wegen der reicheren Erze nur auf zwei; die Dauer einer Röstperiode beträgt demnach sechs bis zwölf Stunden. Anfangs wird sehr allmälig angefeuert, bis in Oker nach vier Stunden Braunrothglut erreicht ist, dann wird das Gas abgedreht, die Luftkanäle geöffnet, und während einer Stunde der Ofen sich selber überlassen; weitere fünf Stunden wird das Erz durch vier seitliche Arbeitsthüren gekrählt: anfangs nur mässig, gegen Ende immer anhaltender. Nachdem durch das anfängliche Erhitzen eine Initialwirkung gegeben ist, setzen sich die Reaktionen später während des Durcharbeitens unter Einwirkung der Luft von selbst fort und erhalten die Temperatur auf der Braunrothglut, wobei es der grössten Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit des Arbeiters bedarf, um diese niedrige Temperatur von 450 bis 500° C. nicht zu überschreiten und den Process gleichmässig für die ganze Erzmasse zu unterhalten. Beim Beginn des Krählens zeigen sich zahlreiche blaue Flammen, denen sich dann weisse Dämpfe beigesellen. Die ersteren werden gegen Schluss immer seltener und hören zuletzt fast ganz auf. Hieran und an dem grünlich grauen Aussehen des Röstgutes erkennt man das nahe Ende des Processes, der, wenn nöthig, durch erneuten Zusatz von rohem Schwefelkies und Kochsalz verlängert werden kann.

Durch eine rasch auszuführende Probe kann man sich von der genügenden Abröstung überzeugen. Man zieht ein kleines Quantum erst durch Wasser und

Salzsäure, dann durch Königswasser aus und beurtheilt diesen letzteren mit Ammoniak versetzten Auszug kolorimetrisch durch Vergleich mit einer Normallösung. Die Operation gilt als beendigt, wenn durchschnittlich 75 Proc. des Kupfers in Wasser, 20 Proc. in verdünnter Salzsäure und 5 Proc. höchstens in Königswasser löslich sind. Dieser letztere Antheil stellt das unzersetzte Halbschwefelkupfer dar.

Das dampfende Röstgut wird zu Duisburg und Hemixen in Kübel ausgezogen und 24 Stunden auf den Kühlboden gelegt; zu Oker wird es gleich warm extrahirt.

c. Chemische Vorgänge. Die bereits vorhandenen und die durch oxydirende Wirkung der Luft auf die unzersetzten Sulfurete neben Oxyden entstehenden Sulfate setzen sich mit den Alkalichloriden zu Alkalisulfaten und Metallchloriden um. Daneben entsteht bei der Oxydation der Sulfurete schweflige Säure. Diese bildet mit Wasserdampf freie Schwefelsäure, welche auf die Alkalichloride (bezw. auf Magnesiumchlorid) zersetzend wirkt. Das Produkt der Zersetzung sind Alkalisulfate und Salzsäure. Letztere verwandelt (in statu nascendi) die Metalloxyde ziemlich vollständig in Chloride unter Bildung von Wasserdampf. **Die Anwesenheit von Sulfureten ist also unbedingt zum Gelingen des Processes nöthig.** Am zweckmässigsten ist es, wenn die Abbrände eine dem Kupfergehalt ungefähr gleiche Menge Schwefel d. h. auf ein Atom Cu zwei Atome S. und ferner auf jedes Atom S zwei Moleküle NaCl enthalten. Es ist bei diesem Verhältniss die Möglichkeit gegeben, dass unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft und von Wasserdampf nur in Wasser lösliches Kupferchlorid ($CuCl_2$), Natriumsulfat und Salzsäure entstehen:

$$Cu + S_2 + 4\,NaCl + H_2O + O_7 = CuCl_2 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Bei abnehmendem Chlorgehalte wiegt die Bildung von Schwefelsäure immer mehr vor:

$$Cu + S_2 + 3\,NaCl + H_2O + O_7 = CuCl_2 + 1\tfrac{1}{2}\,Na_2SO_4 + \tfrac{1}{2}\,H_2SO_4 + HCl.$$

und wenn es an Chlor zu fehlen beginnt, entstehen Kupferoxyde, während bei mangelndem Schwefelgehalt die Säurebildung überhaupt zurückgeht und die Bildung von Kupferchlorür (CuCl) zunimmt, wobei eine entsprechende Menge unzersetzten Kochsalzes in der Röstpost zurückbleibt. In dem Maasse, wie auch noch andere Metalle, ausser dem Kupfer (Ag, Sb, As, Zn, Ni, Mn etc.) Chlor beanspruchen, muss der Gehalt an Schwefel und der Zusatz an Chlornatrium höher gehalten werden. Eisenoxyd bleibt unverändert und bei der erfolgenden Abröstung des Restes an Eisensulfuret entsteht auch nur Oxyd und wenig basisches, in Wasser unlösliches Oxydsulfat, weil die Chloride des Eisens in der Hitze unbeständig sind. Das Halbschwefelkupfer zersetzt sich bei dieser Temperatur durch Röstung bedeutend schwieriger. Deshalb ist auch ein grösserer Kupfergehalt des Erzes (über 8 Proc.) nicht mehr vortheilhaft für diesen Process, weil durch die stärkere Kernbildung beim Vorrösten zu viel Halbschwefelkupfer unzersetzt bleibt. In diesem Falle ist der Schmelzprocess vorzuziehen. Wollte man aber die Temperatur bei der chlorirenden Röstung über Braunrothglut steigern, so würden die unbeständigen Chloride des Kupfers sich theils zersetzen, theils mit Silberchlorid und Chlornatrium sich verflüchtigen; letzteres würde ausserdem bei höherer Temperatur das Röstgut fritten.

Bei Anwesenheit von Arsen und Antimon werden auch diese chlorirt und grossentheils verflüchtigt. Der mit Wasser ausgelaugte Theil des Kupfers wird dadurch reiner.

Es folgen hier einige Analysen, welche den Fortgang des chlorirenden Röstprocesses zu Oker am Harz veranschaulichen, aus der Zeit als man noch 20 Proc. Kalisalze anwandte:

Probe aus der Mitte des Processes.

In Wasser löslich		In Wasser unlöslich	
$CuCl_2$	3,11 %	CuO	5,12 %
AgCl	0,004 „	Cu_2S	0,29 „
$FeCl_2$	1,68 „	$PbSO_4$	0,57 „
$Al_2\,3SO_4$	0,39 „	Fe_2O_3	45,38 „
$MnCl_2$	1,58 „	$Fe_2 3SO_3$	3,27 „
$NiCl_2$	0,44 „	FeS_2	2,64 „
$ZnCl_2$	3,40 „	Al_2O_3	3,30 „
$CaCl_2$	6,27 „	Mn_2O_3	0,04 „
MgO, KO, NaO als Sulfate aus Chlorverbind.	18,15 „	ZnO + NiO	0,36 „
		$CaSO_4$	1,09 „
		Unlöslich in Säuren	2,96 „
	35,024 %		65,02 %

Probe vom Ende des Processes.

In Wasser löslich		In Wasser unlöslich	
$CuCl_2$	8,17 %	CuO	3,18 %
$AgCl$	0,006 „	Cu_2S	0,03 „
$FeCl_2$	1,38 „	$PbSO_4$	1,26 „
Al_23SO_4	0,56 „	Fe_2O_3	47,91 „
$ZnCl_2$	3,42 „	Fe_23SO_4	1,02 „
$MnCl_2$	1,71 „	FeS_2	1,18 „
$NiCl_2$	0,15 „	Al_2O_3	0,44 „
$CaCl_2$	3,17 „	ZnO	0,46 „
MgO, KO, NaO als Sulfate aus Chlorverbind.	20,50 „	$CaSO_4$	1,19 „
		Unlöslich in Säuren	3,69 „
	39,066 %		60,36 %

d. Kondensation der Röstgase. Während des Röstprocesses findet eine Entwicklung von Salz- und Schwefelsäure, sowie eine Verflüchtigung von Kupfer-, Antimon- und Arsenchlorid statt. Alle diese Produkte werden in Thürmen von 1,5 bis 3 m Seite und 10 bis 20 m Höhe, welche mit Koksbrocken gefüllt und von oben mit Wasser berieselt sind, kondensirt. Die wässrige Lösung sammelt sich unten. Es ist hierbei weniger um die Wiedergewinnung der verhältnissmässig geringen Menge Kupfer als um die der Säure zu thun, deren man zur Extraktion des Röstproduktes bedarf.

e. Auslaugung. Die Laugereien, und so weit möglich die ganzen Anstalten, sind wegen der grossen Material- und Laugentransporte terrassenförmig angeordnet (vrgl. die Disposition der Anlage von Oker: Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **1877**, Taf. VII). Als Auslaugegefässe werden theils mit Blei ausgekleidete Holzfässer von ca. 3 m Weite und 1,25 m Tiefe, theils wie in England und Oker ebensolche Kästen von 3,5 bis 4 m Weite und 1,5 m Höhe angewandt. Letztere sind aus kräftigen Balken gefügt und sorgfältig mit Mennigkitt gedichtet. Ein siebartiger Boden ist aus gelochten Thonplatten oder Bohlen hergestellt und darauf als Filter eine Schicht Koksbrocken oder Haidekraut, Stroh u. drgl. gelegt. Die kupferhaltigen Laugen werden in ähnlichen Gefässen entkupfert und aus diesen fliessen die entkupferten Endlaugen durch ein Haarfilter in tiefer gelegene Reservoire, aus welchen man sie nach Bedarf durch einen Injektor auf frischgeröstetes Erz hebt. Damit keine Laugenverluste eintreten, wenn die Gefässe undicht werden, ist der Boden des Lauge- und Fällraums asphaltirt und hat Gefälle nach den Reservoiren, welche ebenso wie die Fällkästen mit Eisen beschickt sind. Die Einrichtung der Laugereien und die Systematik des Auslaugens ist in den verschiedenen Anstalten mannigfach modifizirt, ohne dass dadurch wesentliche Unterschiede begründet würden.

An Erz werden in Oker 10 ts in jeden Laugkasten warm aufgestürzt und zunächst mit der Endlauge ausgezogen. Diese Lauge erwärmt sich durch Translokation mittels Dampfinjektors bereits auf 50° C. und bei Auflösung der wasserfreien Salze des Lauggutes bis nahe zum Siedepunkte. Sobald das Erz mit derselben gesättigt ist, öffnet man den Abflusshahn und lässt 4 bis 5 Stunden frische Endlauge zulaufen, bis sie beim Abfliessen keine blaue Färbung mehr zeigt. Die nahezu neutrale Endlauge hat hierbei ausser dem leicht löslichen Kupferchlorid und Kupfersulfat, vermöge ihres Gehaltes an Chloriden auch das Kupferchlorür (im Ganzen 70 bis 80 Proc. des Kupfers und 95 Proc. des Silbers) aufgelöst und geht nun zuerst zur Silber- dann zur Kupferfällung. Anderen Ortes giebt man auch wohl bis 9 „Wäschen“ nacheinander und verarbeitet nur die ersten drei auf Silber, weil sie den bei weitem grössten Theil desselben enthalten, die folgenden nur auf Kupfer.

Der Gehalt von 100 Th. Endlauge und 100 Th. Kupferlauge an Säuren und Basen ist in Oker wie folgt ermittelt:

Endlauge sp. Gew. 1.145 = 18° B.		Kupferlauge sp. Gew. 1.355 — 38° B.	
Cu	0.15 %	Cu	3.71 %
Pb	Spur „	Pb	0.01 „
FeO	2.14 „	Ag	0.005 „
Fe_2O_3	0.15 „	Bi	Spur
Al_2O_3	0,11 „	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,29 „
ZnO	0.06 „	ZnO	4.97 „
MnO	0,31 „	MnO	0,58 „
CoO — NiO	0,01 „	CoO — NiO	0,04 „
CaO	0,12 „	CaO	Spur
MgO	0.52 „	MgO	0.27 „
Alkalien	2.61 „	Alkalien	10,60 „
Cl	2.56 „	Cl	12,56 „
SO_3	5.89 „	SO_3	8.95 „
As + Sb	Spur	As + Sb	0,32 „
Trockensubstanz	14,495 %	Trockensubstanz	42,305 %

Es ist aus diesen Analysen ersichtlich, dass während des Verweilens der Lauge in den Reservoiren ein Theil der Basen, namentlich Sulfate und Chloride von Zink und Alkalien auskrystallisirt sind.

Nach Beendigung der Wasserlaugung lässt man, um das Kupferoxyd auszuziehen, zunächst 24 Stunden die in den Koksthürmen gewonnene verdünnte Salzsäure einwirken, darauf in einer dritten Laugung verdünnte Schwefelsäure (auf 100 Ctr. Erz 250 Pfund Rohsäure v. 50° B. auf 8° B. verdünnt), beide vorher durch Dampf zum Sieden erhitzt. Letztere bleibt etwa 2 Tage, bis sie neutral reagirt, mit dem Erze in Berührung.

Die Extraktionsrückstände, drei Viertel der Abbrände, mit 79 Proc. Eisenoxyd, welche sonst meist an Hochofenwerke abgegeben werden, dienen als sehr geeignete Zuschläge für die an Kieselsäure reichen Blei- und Kupfererze des Oberharzes; dabei wird auch noch der geringe Rückhalt an Kupfer von 0.5 bis 0,8 Proc. gewonnen. — Das Bleisulfat, welches die Rückstände für Eisenerzeugung minderwerthig macht, kann nach M. Schaffner durch 40° C. warme, salzsaure Chlorcalciumlauge von 6 bis 8° B. ausgezogen werden:

$$PbSO_4 + CaCl_2 = PbCl_2 + CaSO_4$$

Beide Salze bleiben in Lösung, in welche zugleich auch die letzten Spuren von Kupferchlorür und Silberchlorid übergehen. (B.H.Z. **1880**, 1.)

f. Fällung und Verarbeitung des Kupfers. Nachdem Silber und Gold nach Claudet's Verfahren ausgefällt sind (vrgl. Silber), wird die Lauge in besondere Fällkästen abgezogen und das Kupfer durch Schmiedeeisenabfälle niedergeschlagen. Dies geschieht unter Erwärmung mit Dampf; doch dauert der Fällprocess je nach der Koncentration der Laugen ein bis drei Tage. Der Eisenverbrauch beträgt 1 Th. Eisen auf 1 Th. Kupfer, weil die Lösung nur schwach sauer ist und wenig Eisenoxydsalze dagegen viel Kupferchlorür enthält. Das Cementkupfer wird alle vier Wochen aus den Fällkästen entfernt und durch Waschprocesse gereinigt. Oker'sches Cementkupfer (bei 100° C. getrocknet) zeigt nach Bräuning folgende Zusammensetzung:

Cu	77.45 %	Co + Ni	0.03 %
Pb	0,63 „	CaO	0,10 „
Ag	0,10 „	MgO + Alkalien	2,71 „
Bi	0.006 „	SO_3	4.58 „
As	0,04 „	Cl	1,19 „
Sb	0,15 „	In Säuren unlöslich	0,61 „
Fe_2O_3	6,72 „	Sauerstoff + Feuchtigkeit berechnet zu	3,654 „
Al_2O_3	0,99 „		
Zn	1,02 „		
Mn	0,02 „		100,000 %

Von vielen der Extraktionswerke wird das Cementkupfer nicht weiter verarbeitet, sondern entwässert und in Fässern oder in Briquetteform an Raffinationsanstalten verkauft; Oker verarbeitet seine Produktion in eigenen Garherden. Das Kupfer von der ersten Auslaugung mit Wasser oder Endlauge wird vielfach von dem durch Säure extrahirten getrennt verarbeitet und, weil es bedeutend reiner ist, direkt raffinirt, während das letztere erst auf Stein und dann auf Schwarzkupfer verschmolzen wird.

Nach dem Henderson'schen Verfahren verarbeiten sich Schwefelkiesabbrände sehr vortheilhaft in dem obenerwähnten Zusammenhange mit der Schwefelsäure- und der Roheisenindustrie. Der Process erfordert wenig Brennmaterial und geringen Aufwand an Löhnen, wenn die Anlage auf automatischen Transport der Massen eingerichtet ist. Die Extraktion des Kupfers und der Edelmetalle kann sehr weit getrieben werden: allein Rösten, Auslaugen und Fällen bedürfen die sorgfältigste Ueberwachung, wenn die Resultate immer gleich günstig ausfallen sollen.

3. Die sulfatisirende Röstung.

Durch die ganze spanische Provinz Huelva und durch das angrenzende Portugal erstreckt sich von Ost nach West eine an kupferhaltigem Schwefelkies überaus reiche Zone. Die bis zu 100 m mächtigen Lager sind an ihren Ausgehenden in Brauneisenstein umgewandelt (mit dem eisernen Hut bedeckt). Phönicier, Karthager und Römer haben im Alterthum nacheinander dieses Vorkommen ausgebeutet; dann kam der Betrieb lange zum Erliegen und wurde erst in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wieder aufgenommen. Mitte des laufenden Jahrhunderts begann der grossartige Export von spanischen Schwefelkiesen, welche im Auslande in der vorher geschilderten denkbar vollkommensten Weise ausgenutzt werden. In Spanien selbst ist die Verwerthung der zurückbleibenden ärmeren Kiese (mit durchschnittlich 1.5 Proc. Kupfer) die allerunvollkommenste, einige grössere Gesellschaften ausgenommen, da nur ein Theil des Kupfers — höchstens ein Siebentel vom Werthe des Erzes — gewonnen wird, alles andere aber: Eisen, Schwefel, Silber, Gold verloren geht.

Die ärmsten Kiese mit weniger als 1 Proc. Kupfer werden zu Alosno und St. Domingos nur aufgestürzt, mit Wasser benetzt und der freiwilligen Verwitte-

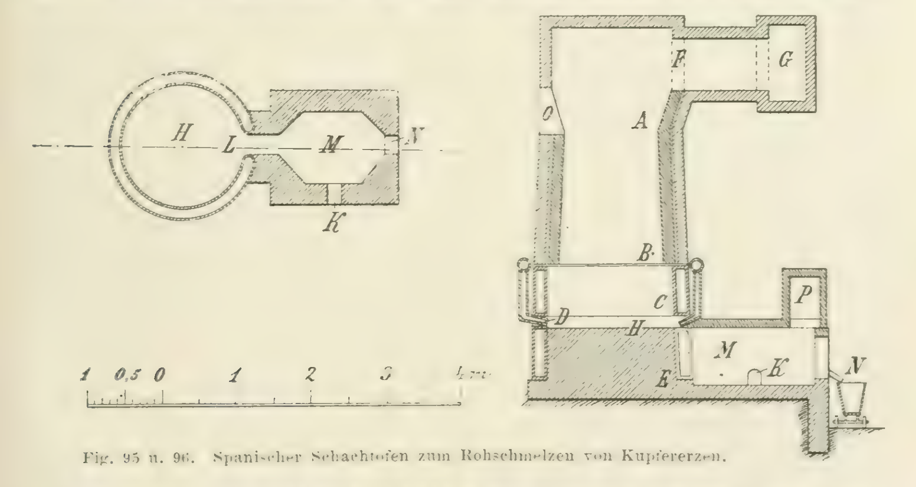


Fig. 95 u. 96. Spanischer Schachtofen zum Rohschmelzen von Kupfererzen.

rung überlassen. Zu Riotinto, Tharsis etc. bildet man aus den Kiesen Rösthaufen (teleras) bis zu 17 m Länge, 10 m Breite, 3.5 m Höhe und 1500 ts Inhalt, welche 6 Monate rösten. (B.H.Z. **1883**. 270; Z. f. B., H. u. Sw. **1880**. 105.) Ein Kanal am Boden und drei Schornsteine im Haufen vermitteln den Luftzug. Die entstandenen Sulfate, etwa 1/3 des Kupfergehaltes, werden durch mehrmalige Wasserlaugung ausgezogen. Die Laugen zusammt den Haldenwässern und den Cementwässern aus den Gruben, fällt man durch Eisen. Wegen der vielen Eisenoxydsalze der Laugen ist der Eisenverbrauch gross (2 bis 3 Th. Eisen auf 1 Th. Kupfer) und das Cementkupfer enthält nur 50 Proc. Kupfer. (B.H.Z. **1884**. 139.)

Bei dieser Haufenröstung bilden sich Kerne (vrgl. Seite 269), welche man in Schachtöfen, Fig. 95 u. 96, auf Kupferstein verschmilzt. *C* und *E* sind hohle, von Wasser durchströmte Blechringe. *H* ist ein mit Thon zu verschliessender Schlitz, in den 8 Düsen *D* einmünden, und in welchem sich eine Ablassöffnung für die Schmelzprodukte befindet. *M* ist ein Vorherd, aus dem die Schlacke bei *N* abfliesst und der Stein bei *K* abgestochen wird. Den Ofen chargirt man durch die Oeffnung *O*; *F* und *P* sind Rauchabführungskanäle, von denen letzterer die Gichtgase dem gemeinsamen Kanal *G* zuleitet.

Die ausgelaugten Rückstände werden zu Haufen (terreros) aufgestürzt und bewässert oder man bringt sie zu Naya, zusammen mit frischem Erz, und gemischt mit 2—3 Proc. Seesalz und 2—3 Proc. Braunstein, auf brennende Haufen und benutzt so die aufsteigende schweflige Säure zur Beschleunigung der Sulfatisation. Die entstehende Schwefelsäure bildet mit Kochsalz Salzsäure, diese mit Braunstein Chlor, wodurch Eisenchlorid entsteht.

Die Erschöpfung des Erzes bei der Haufenröstung war früher so unvollkommen, dass C. Weltz (B. H. Z. **1861**, 286, 301) schreiben konnte, der Rückstand des ausgelaugten Erzes sei reicher an Kupfer als das verarbeitete Erz selbst. Gegenwärtig wird der Rückhalt auf 0,5 Proc. angegeben, wesshalb man die Rückstände mit 1/2 bis 1 Theil Grubenklein feucht auf Halden stürzt, die ebenfalls Kanäle und Schornsteine haben, und für die ungefähr alle 2 Monate erfolgende Auslaugung mit 0,5 m hohen Wällen umgeben sind. Nach 12 Jahren ist ein solcher Haufen erschöpft.

Man wendet statt des Eisens auch Schwefelwasserstoff zur Fällung des Kupfers an, den man gegenwärtig nach dem Hartmann'schen Verfahren [D.R.P. No. 9275] durch Einleiten von schwefliger Säure und Wasserdampf durch einen mit glühenden Koks gefüllten Schachtofen erhält.

Versuchsweise wurde 1882 auch das von Kopp angegebene Verfahren, Sulfurete durch Eisenchlorid zu zersetzen, unter dem Namen Doetschprocess angewandt (vrgl. „Chloration auf nassem Wege"). Die in Haufen aufgesetzten, auf 1 cm zerkleinerten Erze werden mit Eisenchlorid und 2 Proc. Kochsalz bestreut. In 4 Monaten soll die Hälfte des Kupfers ausgebracht werden und der Aufwand an Fälleisen wesentlich geringer sein (110 bis 120 Theile auf 100 Th. Kupfer); auch soll der Gehalt der Cementschliche an Kupfer auf 80 Proc. steigen. Das Eisenoxydul der Laugen wird wieder in Chlorid übergeführt, indem man Chlorgas einleitet. Letzteres wird gewonnen durch Glühen von Eisenvitriol mit Kochsalz bei Luftzutritt:

$$2\,FeSO_4 + 4\,NaCl + O_3 = Fe_2O_3 + 2\,Na_2SO_4 + Cl_4.$$

Die Einführung der modernen Kupferhüttenprocesse: chlorirende Röstung der Schwefelkiesabbrände und Elektrolyse ist zwar von verschiedenen Betrieben in's Auge gefasst, aber diese Fortschritte sind an die Eröffnung guter Verkehrswege geknüpft (B. H. Z. **1890**, 230, 288).

Auch die Schädigung des umliegenden Landes durch die bei der Haufenröstung entwickelten Massen von schwefliger Säure — in Riotinto sind beständig 250 000 ts. zu Tarsis 200 000 ts u. s. f. in der Röstung begriffen — und der wachsende Widerstand der dadurch Geschädigten drängen auf Aenderung dieser Verhältnisse.

II. Die Schwefelsäurelaugerei. Die Schwefelsäurelaugerei für Kupfer und Kupferstein kam Ende der fünfziger Jahre auf und war für diejenigen Betriebe von Bedeutung, deren Produkte nicht gleichmässig und nicht rein genug für den Ziervogel'schen oder den Augustin'schen Process (vrgl. Silber) waren. Bei derselben hinderten die Beimengungen: Antimon, Arsen, Wismuth, Blei nicht; man gewann die Edelmetalle vollständiger als durch irgend einen der anderen Processe und erhielt das Kupfer im Vitriol besser bezahlt als vorher im Raffinad. Die bis dahin nur sehr unvollkommen ausgenutzten Erz- und Steinröstungen lieferten den Betrieben die erforderliche Schwefelsäure. So wurde das neue Verfahren 1858 zu Oker, 1859 auf der Halsbrückener Hütte bei Freiberg, 1865 zu Altenau und etwa gleichzeitig zu Fahlun in Schweden und an anderen Orten eingeführt. In Fahlun fand man sogar eine Zeit lang seine Rechnung bei der Rückverwandlung des Kupfervitriols in Kupfer durch reducirendes Rösten und Schwarzkupferschmelzen (B. H. Z. **1866**, 104).

Die Schwefelsäurelaugerei hat sich in zwei Modifikationen ausgebildet: nach dem Freiberger Verfahren wird ein eisenarmer Kupferstein — gespurter Koncentrationsstein — vollständig abgeröstet, zerkleinert und das Mehl mit kochender verdünnter Schwefelsäure behandelt (Z. f. B., H. u. Sw. **1871** B, 180 bis 224); nach dem Verfahren auf den Harzer Hütten wird erst das bis nahe zur Gare raffinirte Schwarzkupfer in Granalienform, durch heisse verdünnte Schwefelsäure gelöst.

Koncentrationsstein. (In Freiberg.)		Schwarzkupfer. (In Altenau.)	
Cu	76,4 %	Cu	95,00 %
Pb	4,2 „	Pb	2,71 „
Fe	0,14 „	Fe	0,07 „
(Ni + Co	0,3 „)	Ni, Co, Zn	0,048 „
(As + Sb	0,5—1 „)	Sb	1,53 „
(Schwefel	14,05 „)	As	Spur
(Ag	0,3—0,04 „)	Ag	0,30 „

a. Der Koncentrationsstein ist nach dem Todtrösten bläulichschwarz und enthält vorwiegend Oxyde, arsen- und antimonsaure Salze, metallisches Silber und noch ungefähr 1 Proc. Schwefel. Er hinterlässt nach dem Lösen in Schwefelsäure gegen 17 Proc. Rückstand, bestehend aus: Silber, Gold, Kupfer, Bleisulfat und basisch schwefelsaurem Antimonoxyd; in Lösung geht Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisensulfat, sämmtliche Arsensäure und ein Theil der Antimonsäure. Bei der Behandlung des Schwarzkupfers enthält Rückstand und Lösung qualitativ dieselben Körper, nur mit dem Unterschiede, dass metallisches Antimon und Arsen nur spurenweise gelöst werden. Auch im Uebrigen hat die Lauge von dem an sich reineren Garkupfer sehr wenig fremde Körper und gibt in Folge dessen auch einen Kupfervitriol, der sich durch seine Reinheit auszeichnet, wie folgende Analyse zeigt:

Kupfervitriol von Altenau.

Cu	—	99.9700 %
Fe	—	0.0107 „
Sb	—	0.0123 „
As	—	0.0064 „
Ag	—	0,0006 „
Zn u. Ni	—	Spur
		100.0000 %.

b. Die Abröstung des Rohsteins — aus den unreinen Rammelsberger Erzen — wird in Oker so weit getrieben, dass beim Verschmelzen etwa ein Drittel des Kupfers als Schwarzkupfer fällt, in welchem die Edelmetalle koncentrirt sind. (Z. f. B., H. u. Sw. 1877 B., 153, 163, 165). Aus dem Koncentrationsstein werden 10000 Ctr. Handelskupfer — etwa die Hälfte der Produktion — mit noch 0.07 Proc. Silber gewonnen. Das Schwarzkupfer (und früher auch das Cementkupfer von der chlorirenden Röstung der armen Erze) wird nach theilweiser Raffination in Spleiss- und Flammöfen bei einer bestimmten Gare und Temperatur des Kupfers in der Weise abgestochen, dass der Metallstrahl einen Wasserstrahl kreuzt. Man erzielt so grossblättrige Granalien mit 0,16 Proc. Silber.

Die kontinuirliche Auflösung der Kupfergranalien geschieht in konischen, mit Blei ausgeschlagenen Fässern von 1.62 m Höhe, 0.88 m oberer und 0.72 m unterer Weite durch 70° R. warme, rohe Schwefelsäure, welche durch Mutterlauge aus den Krystallisationskästen auf 29 bis 30° B. verdünnt ist. Die verdünnte Säure wird aus einem höher gelegenen Gefäss mittelst eines Hebers abgezogen, welcher durch einen Hahn verschliessbar ist und als Mundstück eine Brause trägt. Etwa alle Stunden wird frische Säure aufgegeben und der inzwischen gelöste Kupfervitriol nebst dem zurückbleibenden Schlamme in ein Geremme von 0.87 m Breite und 106 m Länge (also mit 92 qm Oberfläche) geführt, welches sechs Lauggefässen gemeinsam ist.

Kupfer löst sich in verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt auf. Die Lösung geht in der Art vor sich, dass Kupfer in Kupfervitriollösung etwas Oxydsalz zu Oxydulsalz reducirt, welches — in saurer Lösung — beständig durch den Sauerstoff der Luft wieder in Oxydsalz übergeführt wird:

$$Cu_2 + 2CuSO_4 = 2Cu_2SO_4; \; Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + O = 2CuSO_4 + H_2O.$$

Um nun der Luft Zutritt zu gewähren, liegen auf dem Boden des Fasses Unterlaghölzer, dann kommen grobe Kupferstücke, zuletzt die Granalien, welche von Zeit zu Zeit frisch nachgefüllt werden.

Der auskrystallisirende Rohvitriol wird auf geneigte Pritschen zur Seite des Geremmes ausgeschlagen und in zwei Bleipfannen (3.5 m lang, 3.2 m breit, 0.58 m tief) versotten. Die Pfannen stehen auf eisernen Platten, unter denen die Feuerzüge cirkuliren. Zur Auflösung des Rohvitriols dient die Hälfte der Mutterlauge aus den Krystallisationskästen. Sie wird durch Wasser auf 14 bis 15° B. verdünnt und hierin so viel Rohvitriol aufgelöst, dass die heisse Lösung 26° B. zeigt. Eine gesättigtere Lauge liefert kleine unansehnliche Krystalle. Zusatz von etwas Kupferschwamm in die Pfannen verhindert, dass Silber mit in Lösung geht. Sobald die Laugen geklärt sind, werden sie (mit 29° B. in die mit Blei ausgeschlagenen Krystallisationskästen (ca. 3 m lang, 1.5 m breit, 1 m tief) abgelassen, deren 12 für jede Pfanne vorhanden sind, da die Krystallisation 8 bis 12 Tage dauert. Ueber jeden Kasten sind 25 Latten gelegt, von denen je 5 Bleistreifen in die Lauge hinabhängen. An diese und an die Wände setzen sich die Kupfervitriolkrystalle an. (1 kg Cu gibt 3.934 kg $CuSO_4 + 5H_2O$). Die Krystalle werden zur Entfernung der Mutterlauge mit Wasser gewaschen und in dunklen Räumen bei 15 bis 20° R. vorsichtig getrocknet. Der Oker'sche Vitriol ist so rein wie der Altenauer.

Der Silberschlamm aus den Gerennen und Pfannen enthält ca. 2 Proc. Silber; er wird mit Kuhhaaren zu Kugeln geformt, getrocknet und mit Bleiglätte und Kupfersteinschlacken zu Reichblei mit 2 bis 3 Proc. Silber verschmolzen. Das Reichblei wird abgetrieben. Metall- und Säureverluste finden bei der Laugerei nicht statt. Die Mutterlaugen können Jahre lang im Processe bleiben, ohne dass die Qualität des Vitriols beeinträchtigt wird, wenn die Granalien nur wenig Eisen und Nickel halten. Ein System (6 Lösefässer, 2 Siedepfannen, 24 Krystallisationskästen) liefert in 24 Stunden 25 bis 30 Ctr. Vitriol.

c. Auf den Boston and Colorado Smelting Works (Egleston, Bd. I, 149 ff.) in den Ver. Staaten v. N.-A. wird der gold- und silberhaltige Kupferstein nach dem Ziervogel'schen Verfahren entsilbert (vrgl. Silber). Beim Verschmelzen der Laugrückstände mit goldhaltigen Kupfererzen fällt ein goldreiches Bodenkupfer (bottoms), welches in einem kleinen Reverberirofen 2 bis 3 Stunden oxydirend eingeschmolzen wird, wobei ein Theil des Bleis aussaigert. Nachdem die Charge während weiterer zwei Stunden etwa bis zur Rohgare gebracht ist, lässt man das Metall in Wasser fliessen, um Granalien zu gewinnen. Es wird als wesentlich betrachtet, dass diese Granalien klein, rund und hohl ausfallen, zu welchem Behufe die Bedingungen dazu peinlich einzuhalten sind. Um die Granalien rund und hohl zu erhalten, muss der Schwefel völlig entfernt, aber noch kein Kupferoxydul gebildet sein; damit sie klein werden, lässt man den Strahl des Metalls beim Abstechen immer in kaltes Wasser fliessen und zerschellt ihn durch einen untergehaltenen Besen von frischem Holz. Die Granalien mit einem Gehalt von 3,11 Proc. Gold und 1,87 Proc. Silber und wenig Blei werden in Boston oxydirend geröstet, bis sie durch und durch in Kupferoxydul übergegangen sind, was für eine Charge von 1500 kg 36 Stunden erfordert. In diesem Zustande werden sie mit verdünnter, siedender Schwefelsäure behandelt, bis das Kupfer so weit wie möglich weggelöst ist. Der Schlamm wird verbleit.

Die verschiedenen Methoden der elektrolytischen Kupfergewinnung sind in der Einleitung abgehandelt (vrgl. Elektrolyse Seite 19—41).

Statistisches über das Kupfer. Ueber die Menge des auf der Erde producirten Kupfers sind genaue Angaben nicht zu machen, da nur ein Theil der kupferproducirenden Länder eine geregelte Statistik besitzt; doch ist häufig versucht worden, die Lücken auf dem Wege der Schätzung auszufüllen. Für 1854 ermittelt J. D. Whitney („The Metallic Wealth of the United Staates") folgende Gesammtproduktion von Kupfer in englischen Tonnen:

Grossbritannien	14 500
Spanien	500
Deutschland	1 700
Oesterreich	3 300
Schweden	1 500
Norwegen	550
Italien	250
Russland	6 500
Ganz Europa	28 800
Vereinigte Staaten v. N.-A	3 500
Kuba	2 000
Chile	14 000
Neugranada, Bolivia, Brasilien, Peru	1 590
Ganz Amerika	21 000
Südasien und Ostindien	3 000
Afrika	600
Australien	3 500
Asien, Afrika, Australien	7 100
Produktion auf der ganzen Erde	56 900

Die vorstehende Schätzung ist jedenfalls zu niedrig. Es muss gleich auffallen, dass Canada, Neufundland, Mexiko und andere Länder vollständig fehlen. Aus späterer Zeit liegen regelmässige Schätzungen von Merton & Comp. vor, die zum Theil an ähnlichen Fehlern leiden. Die sorgfältigsten Ermittlungen scheinen die in „Geological Survey of the U. S. N." zu sein, welche hier folgen:

	1879	1881	1885	1888
Europa.				
Grossbritannien	3462	3875	2773	1500*
Spanien und Portugal . .	32697	38589	47873*	60300*
Deutschland	9000	12742	15250*	15230
Oesterreich	255	474	585	1010
Ungarn	1019	800	504	858
Schweden	800	995	775	900*
Norwegen	2412	2640	2560	1570
Italien	1140	1480	835	2500*
Russland	3081	3411	5100*	4700
Ganz Europa	53866	65006	76255	88568
Nord-Amerika.				
Vereinigte Staaten . . .	23000	32000	74053	101054
Canada	50	500	2500	2250*
Newfoundland	1500	1718	778	2050
Mexico	400	333	375	2766
Ganz Nordamerika . . .	24950	34551	77706	108120
Süd-Amerika.				
Chile	49318	37989	38500	31240
Bolivia (Corocoro) . . .	2000	2655	1500*	1450
Peru	600	615	229	250
Venezuela (New Quebrada	1597	2823	4111	4000
Argentinien	300	307	233	150
Ganz Süd-Amerika . . .	53815	44389	44573	37090
Afrika.				
Algier	500	600	250	50
Kap der guten Hoffnung .	4328	3467	5450	7500
Ganz Afrika	4828	4067	5700	7550
Asien.				
Japan	3900	3900	10000	11000*
Australien	9500	10000	11400	7550
Produktion auf der ganzen Erde	150859	161913	225634	259878

Aus diesen Tabellen, deren einzelne Werthe mit den im Folgenden gegebenen officiellen Zahlen der verschiedenen Länder nicht immer übereinstimmen, geht soviel mit Sicherheit hervor, dass die Kupferproduktion auf der Erde sich in den letzten 40 Jahren mindestens vervierfacht hat und ferner, dass einem starken Rückgange der Kupfererzeugung Grossbritanniens aus eigenen Erzen ein bedeutender Aufschwung der Vereinigten Staaten von Nordamerika, Spaniens und Chiles gegenübersteht.

Die Produktion Englands an Feinkupfer aus eigenen Erzen zeigte folgende Mengen in englischen Tonnen zu 1016 kg:

*) Diese Produktionsziffern sind ganz oder theilweise geschätzt.

1864 . . .	13 302	1886 . . .	1 472
1867 . . .	10 233	1887 . . .	889
1870 . . .	7 175	1888 . . .	1 456
1875 . . .	4 593	1889 . . .	905
1880 . . .	3 885	1890 . . .	936
1885 . . .	2 773		

Ausser der Kupfergewinnung aus eigenen Erzen fand in England eine bis in die jüngste Vergangenheit rasch zunehmende Produktion an Kupfer aus importirten Erzen und Hüttenprodukten aus den englischen Kolonien und anderen Ländern statt, wodurch England zum Centralpunkt für den Kupferhandel geworden ist.

Die Einfuhr von Kupfererzen, welche 1860 76 285 ts betrug und an der hauptsächlich Chile (30 576 ts), Kuba (16 605 ts) und Australien (8350 ts) beteiligt waren, hat sich folgendermassen gestaltet:

Einfuhr (engl. Tonnen) von Kupfererz in Grossbritannien.

Länder	1883	1884	1885
Italien	9 403	11 100	7 405
Venezuela	31 844	25 900	38 613
Bolivia	1 029	2 067	4 642
Chile	1 062	245	529
Kap der guten Hoffnung	19 917	22 330	20 875
Britisch-Nordamerika	10 876	2 067	5 002
Vereinigte Staaten von Nord-Amerika	—	31 316	5 970
Andere Länder	31 748	29 189	18 941
Summa	105 879	124 214	101 977
Mit einem ungefähren Gehalt an Kupfer	15 880	24 842	15 683
In Prozenten	15.00	20.00	14.43

Die gesammte Einfuhr und Ausfuhr von Grossbritannien an Kupfer wird („Geological Survey“) wie folgt angegeben:

Jahr	Einfuhr von: Rohkupfer und bearbeitetes Kupfer ts	Einfuhr von: Kupfer in Erzen und Hüttenprodukten ts	Gesammt-Einfuhr ts	Ausfuhr ts
1860 . .	13 142	13 715	26 857	26 117
1865 . .	23 137	23 922	47 059	41 398
1870 . .	30 724	27 025	57 749	53 006
1875 . .	41 931	29 483	71 414	51 870
1880 . .	36 509	56 225	92 734	59 482
1885 . .	41 983	81 616	123 549	62 050
1888 . .	44 603	90 867	135 470	72 066

Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Produktion aus eigenen Erzen ein anscheinender Kupferverbrauch für Grossbritannien für die Jahre 1880, 1885, 1888 von 36 734, 57 096, 43 498 ts.

Der Kufergehalt in den einzelnen Kategorien der englischen Ein- und Ausfuhrartikel und deren Herkunft aus den verschiedenen Ländern wird durch folgende Tabellen veranschaulicht:

Einfuhr von Kupfer nach Grossbritannien:

Sorten	1881 ts	1885 ts	1888 ts
Kupfer in Pyriten . . .	13 551	16 333	15 448
„ im Cement-Kupfer	18 619	21 398	26 366
„ im Erz	15 396	15 683	19 452
„ im Stein	6 491	28 202	29 601
Rohkupfer und bearbeitetes Kupfer	32 170	41 933	44 603
	86 227	123 549	135 470

Einfuhr von Kupferstein und Cementkupfer nach Grossbritannien:

Länder	1882	1885	1886	Gehalt an Reinkupfer	1887	Gehalt an Reinkupfer	1888 Gehalt an Reinkupfer
Portugal . . .	7 301	8 283	6 657	24 032	10 758	24 754	30 119
Spanien . . .	21 398	38 267	38 666		37 892		
Chile	10 882	5 255	1 637	737	1 595	718	734
Ver. Staaten von Nordamerika .	—	29 861	13 105	10 853	24 229	15 039	20 752
Andere Länder	9 716	6 000	5 240	1 770	5 366	2 292	4 362
Summa . .	49 297	87 666	68 305		79 840		
Gehalt an Reinkupfer . . .	27 205	49 600		37 392		42 803	55 967

Einfuhr von Rohkupfer, Kupferraffinad und bearbeitetem Kupfer nach Grossbritannien:

Länder	1880	1885	1888
Chile	24 258	24 832	21 534
Australien	9 406	8 564	5 398
Amerika	—	3 375	4 680
Andere Länder	2 845	5 160	12 991
	36 509	41 931	44 603

Kupferausfuhr von Grossbritannien:

Sorten	1880	1885	1888
Engl. Rohkupfer	15 202	18 766	32 058
Bleche	16 580	21 108	
Messing (Yellow metal) mit 64 Proc. Kupfer . . .	10 128	12 551	4 513
Bronze (Brass) mit 70 Proc. Kupfer	2 677	3 233	2 650
	44 587	55 658	39 221
Aus fremder und kolonialer Erzeugung	14 895	6 422	32 845
Summa	59 482	62 080	72 066

Für 1889 und 1890 stellt sich die Ein- und Ausfuhr Grossbritanniens an Kupfer und kupferhaltigen Produkten folgendermassen:

Jahr	Einfuhr in Grossbritannien		Ausfuhr aus Grossbritannien				
				Halb oder ganz bearbeitet.			
	Kupfererz und Regulus	Unbearbeitetes, halbbearbeitetes und altes Kupfer	Rohkupfer	Legirungen oder Messing (Yellow metal)	Andere Sorten	Bronce (Brass)	Fremde und koloniale Erzeugung.
1889	250 567	41 342	32 536	15 323	15 465	5 382	14 557
1890	215 935	52 028	45 027	17 573	13 501	5 311	16 965

Von grosser Wichtigkeit für die englische Industrie (Schwefelsäure und Eisenproduktion) im Allgemeinen und für die Kupfer- und Edelmetallgewinnung im Besonderen ist die Verarbeitung der aus Spanien, Portugal, Norwegen und anderen Ländern eingeführten Schwefelkiese:

Import von Pyriten in engl. Tonnen:

1862 . . .	110 852	1879 . . .	481 392
1865 . . .	193 626	1880 . . .	658 047
1870 . . .	411 512	1881 . . .	542 378
1875 . . .	537 555	1885 . . .	654 521
1877 . . .	679 312	1890 . . .	656 891
1878 . . .	579 261		

Der Werth dieser Pyrite betrug 1862 schon 5 772 976 Mark und stieg 1881 auf 24 526 532 Mark.

Nach Einführung des Claudet'schen Verfahrens (vrgl. Chlorirende Röstung von Kupfererzen) wurden neben dem Kupfer auch nennenswerthe Mengen Gold und Silber aus den Röstrückständen der Pyrite gewonnen:

	1877	1878	1879	1880	1881
Kupfer . .	4 100 ts	7 500 ts	—	—	14 000 ts
Silber . . .	—	—	5 002,4 kg	7 681,10 kg	7 938,20 kg
Gold . . .	—	—	20.5 „	32,44 „	46,34 „

Chile nimmt unter den Kupferproducirenden Staaten gegenwärtig die dritte Stelle ein. Sein Export an Kupfer ist sehr bedeutend:

1855	20 250 engl. ts	1881	38 030 engl. ts
1860	36 289 „ „	1882	42 960 „ „
1870	49 130 „ „	1883	41 229 „ „
1875	45 430 „ „	1884	43 700 „ „
1880	42 990 „ „	1885	38 500 „ „

In früheren Jahren wurde eine bedeutende Menge Erze von Chile nach England zur Verhüttung eingeführt; wegen der theuren Fracht der Erze ging man aber dazu über, dieselben (durch englische Arbeiter) dort vor der Ausfuhr zu einem Halbprodukt verarbeiten zu lassen. Die Bestrebungen waren zunächst nur darauf gerichtet, Kupferstein (Regulus) zu erzeugen, die naturgemässe Entwicklung führte jedoch dazu, die Behandlung bis zum Rohkupfer fortzusetzen wie nachstehende Daten zeigen:

Import von Chile nach England	1860 ts	1865 ts	1869 ts	1885 ts
Erze	30 576	21 801	9 150	529
Regulus	17 424	36 503	23 994	5 255
Rohkupfer	7 241	16 461	22 705	24 832

Spanien liefert nächst den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika das meiste Kupfer aus seinen kupferhaltigen Pyriten in der Provinz Huelva, von denen aber ein sehr grosser Theil im Auslande verarbeitet wird.

Einschliesslich des im Erz exportirten Kupfers beträgt die Erzeugung Spaniens

nach officiellen Angaben („Reseña Geográfica y Estadística de España") in metrischen Tonnen:

1864	2 890	1882	22 849
1880	23 675	1883	32 156
1881	23 478	1884	45 556

Nach anderen Quellen (Geological Surwey) producirten die wichtigsten Gruben von Spanien und Portugal folgende Mengen von Kupfer:

Jahr	Rio Tinto (Spanien) ts	Tharsis (Spanien) ts	Mason und Barry (Portugal) ts	Sevilla (Spanien) ts	Portuqueza (Portugal) ts	Poderosa (Spanien) ts	Gesammtbetrag
1879	13 751	11 324	4 692	1 360	770	800	32 697
1882	17 389	9 000	8 000	1 885	1 700	800	38 774
1885	23 484	11 500	7 000	1 800	1 665	500	45 949

Die bedeutendsten Gruben von Spanien, die von Rio Tinto, sind in den Händen einer englischen Gesellschaft. Ihre Betriebsresultate stellten sich folgendermassen:

Jahr	Erzförderung an Pyriten ts	Für die Ausfuhr nach England bestimmt ts	Für die Extraktion an Ort und Stelle bestimmt ts	Zu Rio Tinto gewonnenes Kupfer ts
1876	349 158	186 159	162 999	946
1879	909 600	240 000	666 600	8 000
1882	998 231	259 924	688 307	9 740
1884	1 369 918	312 028	1 057 890	12 668
1885	1 351 466	406 772	944 694	14 593
1886	1 650 000	420 000	1 200 000	17 500

Der Durchschnittsgehalt der Erze zu Rio Tinto betrug 1882 2.805 und 1884 3.234 Proc. Kupfer.

Ganz Spanien exportirte an Kupfererzen:

1885 . .	785 892 ts	im Werthe von	15 717 800 Mark
1886 . .	671 897 „	„ „	13 437 900 „
1887 . .	766 801 „	„ „	17 176 300 „

Die Produktion an Kupfer in den Vereinigten Staaten von N.A. hat in den letzten 30 Jahren einen gewaltigen Aufschwung genommen, so dass dieselben längst alle anderen Länder überholt haben. Nach officiellen Quellen entwickelte sich die Kupfererzeugung folgendermassen:

Jahr	Gesammt-Produktion in Long tons *)	Produktion am Obernsee in Long tons	Produktion der Minen Calumet und Hecla am Obernsee in Long tons	Produktion am Obernsee in Procenten
1845	100	12	—	12
1850	650	572	—	88
1855	3 000	2 593	—	86,4
1860	7 200	5 388	—	74.8
1865	8 500	6 410	—	75.4
1870	12 600	10 992	6 277	87,2
1875	18 000	16 089	9 586	89,4
1880	27 000	22 204	14 140	82.2
1881	32 000	24 363	14 000	76.1
1882	40 467	25 439	14 309	62,1
1883	51 574	26 653	14 788	50,1
1884	63 555	30 916	17 812	48.4
1885	74 053	32 206	21 093	43.5
1886	69 971	35 666	22 553	50.1
1887	80 768	33 693	20 543	41.7
1888	103 245	38 604	22 453	38.2

*) Die Long ton hat 2240 engl. Pfund gleich 1016.1 kg, die Short ton 2000 engl. Pfund gleich 907,2 kg.

Die Produktion verteilt sich auf die einzelnen Staaten und Distrikte wie folgt, wobei die Mengen in Short tons angegeben sind:

	1883	1888
Lake Superior	29 851	43 236
Arizona	11 938	15 899
Montana	12 332	48 949
Neu-Mexiko	412	816
Kalifornien	530	785
Colorado	576	811
Utah	171	1 066
Wyoming	481	116
Nevada	144	25
Diverse	1 328	1 468
In Summa	57 763	113 181
Aus importirten Erzen und Pyriten	813	2 455
	58 571	115 635

Ausfuhr der Vereinigten Staaten von N.A. an Kupfer und Kupfererz aus der heimischen Produktion in Short tons:

Jahr	Kupfer, Erz	Werth in 1000 Doll.	Blockkupfer, Kupferbleche und altes Kupfer	Werth in 1000 Doll.	Bearbeitetes Kupfer Werth in 1000 Doll.	Gesammtwerth in 1000 Doll.
1868	4 631	443	675	327	152	922
1869	6 071	237	567	234	121	592
1870	960*	538	1 107	386	119	1 043
1871	2 722*	727	291	133	55	915
1875	2 565*	730	2 562	1 043	43	1 816
1879	1 154*	102	8 600	2 751	80	2 933
1880	1 081*	56	2 103	667	126	849
1885	21 615	4 740	22 366	5 340	108	10 188
1888	39 748	6 779	15 853	4 907	211	11 897

Die folgende Tabelle enthält die Einfuhr an Kupfer in die Vereinigten Staaten von N.A., wobei der Kupfergehalt im Erz, Schwarzkupfer und Regulus als Feinkupfer berechnet ist. Zugleich ist der zum Theil auf Schätzung beruhende Verbrauch der Vereinigten Staaten hinzugefügt.

Kupfereinfuhr in die Vereinigten Staaten von N.A.

Jahr	Feinkupfer	Werth in 1000 Dollars	Verbrauch
1868	1 748	197	
1869	12 480	448	—
1870	968	135	13 639
1871	206	43	—
1875	675	164	17 922
1879	26	6	—
1880	1 684	511	29 461
1885	1 976	365	60 171
1888	2 428	382	97 812

Die höchsten und niedrigsten Preise für das Kupfer auf dem New-Yorker Markte stellten sich folgendermassen:

---

*) Diese Zahlen sind offenbar zu niedrig angegeben.

Jahr	Niedrigster Preis		Höchster Preis	
	in Cts. das engl. Pfd.	in Mark das kg	in Cts. das engl. Pfd.	in Mark das kg
1860	19¾	1,83	24	2,22
1865	28	2,59	50½	4,68
1870	19	1,76	22⅝	2,00
1875	21½	1,99	23⅞	2,21
1880	18	1,67	25	2,32
1885	9⅘	0,91	11½	1.06
1888	15 17/20	1,47	17 7/10	1,64

Die Kupferproduktion Deutschlands nimmt den vierten Platz ein, was um so bedeutungsvoller ist, als fast die gesammte Menge des erzeugten Kupfers aus dem kupferarmen, nur 2—3 Proc. Kupfer enthaltenden Mansfelder Schiefer gewonnen wird.

Die deutsche Kupferproduktion hat sich in den letzten 20 Jahren vervierfacht und in den letzten 30 Jahren versechsfacht.

An Kupfererzen wurden gewonnen:

	Kupfererz Metr. Tonnen	Werth in 1000 Mark
1870	207 381	4 860
1875	279 123	6 835
1880	480 854	11 996
1885	621 381	19 255
1886	495 756	14 415
1887	507 587	14 552
1888	530 956	17 519
1889	573 290	18 200
1890	596 100	20 167

Davon entfallen auf den Betrieb der „Mansfeld'schen Kupferschiefer bauenden Gesellschaft" im Jahre 1860 59 828 ts, 1871 170580 ts, 1880 394 650 ts und 1888 469 716 ts, deren Förderung durch 14 178 Arbeiter im Ganzen 16 504 086 Mark Kosten verursachte.

Die Produktion, Einfuhr, Ausfuhr und Verbrauch an Kupfer im Deutschen Reiche zeigt folgende Tabelle:

Jahr	Produktion an Block- u. Rosetten-kupfer ts	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch an Kupfer	
		An Kupfer und Kupferwaaren ts		im Ganzen ts	auf den Kopf der Bevölkerung kg
1872	6 356	19 085	6 751	18 690	0,46
1873	6 323	18 706	6 336	18 693	0,46
1874	5 855	20 696	6 557	19 994	0,49
1875	6 760	18 861	7 898	17 723	0,42
1876	7 918	16 823	10 385	14 356	0,34
1877	8 362	14 777	10 424	12 715	0,29
1878	9 322	16 363	14 422	11 263	0,27
1879	10 051	15 140	16 026	9 165	0,21
1880	14 253	13 354	11 043	16 564	0,37
1881	15 273	12 113	11 981	15 405	0,34
1882	16 292	11 752	10 359	17 685	0,39
1883	17 936	12 903	10 998	19 841	0,44
1884	18 750	15 151	13 039	20 862	0,46
1885	20 628	14 410	13 480	21 558	0,46
1886	20 021	13 172	14 256	18 937	0,40
1887	20 848	13 851	13 470	21 229	0,46
1888	21 569	9 774?	12 248	19 095	0,41
1889	24 597	31 543	14 500	41 640	0,89
1890	24 455	33 479	16 247	41 687	0,84
1891	24 301	35 990	15 690	44 601	0,90

Die Angaben der vorstehenden Tabelle bedürfen insofern der Korrektur, als unter den Kupferwaaren auch Gelbgiesserwaaren figuriren, während in der Produktion Schwarzkupfer, Kupferstein und Kupfervitriol nicht enthalten sind, deren Mengen hier folgen:

	Schwarzkupfer t	Kupferstein t	Kupfervitriol t	Gemischter Vitriol t
1873	—	1475	3462	554
1875	—	593	4578	1033
1877	273	248	3435	35
1880	1	988	4728	103
1885	—	343	5410	359
1890	0,6	793	5854	344
1891	—	306	3502	298

Die bei der Einfuhr und Ausfuhr unterschiedenen Sorten von Kupfer und Kupferwaaren und deren Mengen werden durch die folgenden Tabellen veranschaulicht:

Kupfersorten	Einfuhr			
	1880 Tonnen	1885 Tonnen	1890 Tonnen	1890 Werth in 1000 Mark
Kupfer roh oder als Bruch	12 301	13 168	31 432	37 089
Kupfer geschmiedet oder gewalzt in Form von Stangen, Blech, Draht .	572	188	787	1 178
Grobe Kupferschmiede- und Gelbgiesserwaaren . .	412	554	824	1 813
Andere Kupferschmiede- u. Gelbgiesserwaaren . .	426	500	586	2 109
Zusammen:	13 711	14 410	33 629	42 189

Kupfersorten	Ausfuhr			
	1880 Tonnen	1885 Tonnen	1890 Tonnen	1890 Werth in 1000 Mark
Kupfer roh oder als Bruch	6 478	5 706	8 429	10 283
Kupfer geschmiedet oder gewalzt in Form von Stangen, Blech, Draht .	1 940	3 178	4 621	7 472
Grobe Kupferschmiede- und Gelbgiesserwaaren . .	1 021	1 800	1 953	4 891
Andere Kupferschmiede- u. Gelbgiesserwaaren . .	2 024	2 796	2 991	9 571
Zusammen:	11 463	13 480	17 994	32 217

Die „Mansfeld'sche Kupferschiefer bauende Gesellschaft" liefert den grössten Theil des in Deutschland gewonnenen Kupfers. Bis in die siebenziger Jahre betrug dieser Antheil gegen neun Zehntel; später als die Verarbeitung importirter kupferhaltiger Schwefelkiese sich entwickelte, stieg er nicht in demselben Verhältnisse, beläuft sich aber immer noch auf zwei Drittel:

Kupferproduktion im Mansfeld'schen

1852	1 179 Tonnen	1875	6 039 Tonnen
1860	1 501 „	1880	9 814 „
1865	2 113 „	1885	12 832 „
1870	3 783 „	1890	16 481 „

Die Kupferpreise (Mark f. d. Tonne) in Deutschland seit 1880 stellten sich folgendermassen:

Mansfelder Kupfer kostete in **Berlin**:

1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886
1490.8	1405,8	1468.1	1412,7	1255.8	1064.6	934.1
1887	1888	1889	1890	1891	1892	
—	1600.5	1185,0	1297,5	1195.0	1073.5	

Engl. Blockkupfer, Marke T. C. T., kostete in **Hamburg**:

1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886
1407,0	1364,3	1502,4	1407,9	1260,9	975,5	881.3
1887	1888	1889	1890	1891	1892	
928,9	1570,0	1154,4	1223,1	1160.2	1005,4	

Russlands bedeutende Schätze an Kupfererzen des **Ural**, **Altai**, **Kaukasus**, in der **Kirgisensteppe** und in **Finnland** sind bislang noch wenig ausgebeutet worden. Die Lager des Ural (Gouvernements: Perm, Ufa, Orenburg, Vjatka) werden seit dem siebenzehnten, des Altai erst seit dem achtzehnten Jahrhundert abgebaut. Die Produktion an Kupfer betrug in metrischen Tonnen:

1700	3276	1870	5019
1830	3915	1880	3203
1840	4601	1885	4722
1850	6447	1886	4571
1852	6725	1887	4989
1860	5171	1888	4603

Das Maximum der Produktion erreichte Russland im Jahre 1852 mit 6725 ts. Bis 1866 überstieg die Ausfuhr die Einfuhr; von da ab fällt die Ausfuhr, während die Einfuhr bis 1871 (7207 ts) beständig steigt. Von 1873 bis 1877 deckte Russland seinen Bedarf zu 40 Proc. 1878 betrug die Einfuhr 9173 ts. Bis dahin wurde die Kupfererzeugung in Russland durch die Produktionssteuer niedergehalten. Seit 1885 beträgt der Import, hauptsächlich aus **England** und **Deutschland** stammend:

1885	3800 ts	1888	554 ts
1886	2195 ts	1889	3538 ts
1887	832 ts		

Seit dem März 1886 wirkte eine bedeutende Zollerhöhung auf die Unterdrückung der Einfuhr, so dass Russland 1888 beinahe 90 Proc. seines Verbrauches an Kupfer lieferte.

Die Produktion von Kupfer in **Frankreich** ist gering und deckt nur 5 bis 20 Proc. des Bedarfs; sie stellt sich — mit Einschluss geringer Mengen Kupferstein — wie folgt:

	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch
	in metrischen Tonnen.			
1870	2100	—	—	—
1880	3600	25220	4175	24645
1885	3577	34131	5842	31866
1890	2306	29870	5060	27116

Die Einfuhr erfolgt hauptsächlich aus England, Chile und den Vereinigten Staaten von N.A. und betrug aus diesen Ländern:

	England	Chile	Nordamerika
1880	3002 Engl. ts	11498 Long tons	320 Long tons
1885	838 „ „	6357 „ „	9235 „ „

1888 stieg die Einfuhr aus England dank dem Kupferringe auf 29688 ts.

Die Kupfergewinnung der übrigen Länder Europas ist relativ unbedeutend. Sie betrug in metrischen Tonnen:

Jahr	Kupferproduktion von Oesterreich	Kupferproduktion von Ungarn	Oesterreich-Ungarn Einfuhr	Oesterreich-Ungarn Ausfuhr	Oesterreich-Ungarn Verbrauch
1880	500	830	4119	485	4964
1885	592	504	5869	388	6577
1886	745	371	5238	222	6132
1887	897	339	5149	446	5939
1888	890	383	3769	708	4334
1889	863	305	7872	330	8710
1890	993	275	8878	314	9832

Kupferproduktion von Italien	
1884	400
1885	1651
1886	2239
1887	3197
1888	5332
1889	6904

	Kupferproduktion von Schweden	Norwegen
1880	1091	—
1885	627	—
1886	528	455
1887	920	310
1888	1053	299
1889	845	435

Für Italien betrug die Einfuhr 1889 8885 ts, die Ausfuhr 286 ts, der Verbrauch mithin 15503 t.

Verwendung des Kupfers. Das Kupfer hat einen sehr ausgedehnten Verwendungsbereich. Für sich alleine wird es fast nur in geschmiedetem oder gewalztem Zustande als Blech und Draht gebraucht. Kupferschmiedestücke finden Verwendung im Maschinenbau, z. B. als Walzen für Kattundruckereien, als Bolzen, Nieten u. s. w. Kupferröhren werden jetzt nach dem Mannesmann'schen Verfahren aus dem Vollen gewalzt; früher wurden sie aus Blech gefertigt. Kupferblech dient zu Schiffsbekleidungen, welche Verwendung allerdings im Rückgange begriffen ist. Aus Kupferplatten und Kupferblech stellt man getriebene und genietete Gefässe für Haushaltungszwecke, für Brauereien, für die chemische, die Zucker- und Spiritusindustrie her: Pfannen, Kessel, Destillirapparate, Kühlapparate; ferner aus dünnen Blechen Patronenhülsen, Zündhütchen etc. Die Verwendung von Kupferdraht für die Telegraphie (Kabel) ist schon älteren Datums, die von Kupferbarren und Kupferdraht für elektrolytische und elektrotechnische Zwecke nimmt neuerdings einen bedeutenden Umfang an. In Legirungen mit Zink (Messing), mit Zinn und Aluminium (Broncen), mit Nickel (Neusilber, Argentan) wird sehr viel Kupfer verbraucht (vrgl. Legirungen). Diese Legirungen werden hauptsächlich gegossen, dann auch geschmiedet, gewalzt, gezogen, gedrückt u. s. w.

Von den Kupferpräparaten ist der Kupfervitriol das wichtigste. Derselbe dient in der Galvanoplastik, zur Füllung von Elementen, in der hüttenmännischen Technik, und grosse Mengen (gegenwärtig bis zu 10 Proc. der Produktion) werden zur Bekämpfung der Traubenkrankheit verbraucht. Kohlensaures, essigsaures und arsensaures Kupfer finden in der Färberei und Druckerei Verwendung. Das letztere namentlich bildet den Hauptbestandtheil einer Reihe schöner, grüner, aber verwerflicher Farben.

Antimon.

Geschichtliches. Im Alterthume war der Antimonit oder Antimonglanz (Sb_2S_3) schon frühe bekannt, und wurde bei den alten Aegyptern und den asiatischen Völkern (besonders von den Weibern, wie noch heutzutage) zum Färben der Augenbrauen angewandt. Dioskorides nennt das Mineral, welches damals schon als Heilmittel (jedoch nur äusserlich) diente, *στίμμι* und Plinius stibium. Während des Mittelalters befassten sich die Alchemisten viel mit dem Antimonit; es ist aber unbekannt geblieben, wer der Entdecker des Antimons gewesen ist. Schon in prähistorischer Zeit wurde Antimon in Transkaukasien und im Kaukasus zu Schmuckgegenständen benutzt und nach Tello war es auch den Chaldäern bekannt. Manche prähistorische Bronzen Westpreussens enthalten bis 7% Antimon. Erst Basilius Valentinus macht in der zweiten Hälfte des fünfzehnten Jahrhunderts bestimmte Angaben über das Metall; doch behandelt er dasselbe als etwas Bekanntes, indem er seine verschiedenen Verwendungen hervorhebt. Er nennt das Mineral Antimonium (auch Spiessglanz) und das daraus gewonnene Metall — nach ihm ein Halbmetall, eine Abart des Bleis — Regulus Antimonii. Er kannte auch den sogenannten Stern auf der Oberfläche des reinen gegossenen Antimonkönigs, zeigte die Herstellung des vitrum Antimonii (des Spiessglanzglases) und entdeckte viele Verbindungen des Antimons, von denen er mehrere als (innerliche) Heilmittel anwandte, deren Gebrauch sich bis heute erhalten hat. Nach Basilius Valentinus beschäftigten sich die meisten Alchemisten, unter denen Theophrastus Paracelsus besonders hervorzuheben ist, mit der medicinischen Verwendung der Antimonpräparate, welche wegen eines langdauernden, erbitterten Kampfes der Aerzte verschiedener Schulen zeitweise verboten wurden. Auch gegenwärtig noch bedient sich die Heilkunde mehrerer Antimonpräparate; doch überwiegt die Verwendung des Antimons zu industriellen und sonstigen Zwecken bei weitem. Die Natur des Antimonglanzes blieb lange im Unklaren; erst der schwedische Chemiker Bergman ermittelte in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts die genaue Zusammensetzung desselben.

Eigenschaften. Antimon (Sb, A.G. 119,60; Vol.G. 6,7) kommt in der Farbe dem Zinn nahe, hat starken Metallglanz und einen grossblättrigen Bruch. Es krystallisirt rhomboëdrisch isomorph mit dem Arsen. Seine Härte (3 bis 3,5) übertrifft die des Kupfers und dabei ist es sehr spröde, so dass es sich leicht im Mörser pulvern lässt. Der Schmelzpunkt des Antimons liegt bei 440°. In starker Hitze ist es flüchtig und kann im Wasserstoffstrome destillirt werden, während es an der Luft schon bei Rothglut sich kräftig oxydirt und einen dichten weissen Rauch von antimoniger Säure entlässt. Nach dem Ausgiessen in Formen unter einer Schlackendecke erstarrt das Antimon (bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse) mit sternförmiger Oberfläche, welches Verhalten als ein Zeichen seiner Reinheit gilt. Seinem äusseren Habitus nach ganz ein Metall, schliesst es sich in seinen Eigenschaften enge an die Gruppe Phosphor und Arsen an.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das metallische Antimon an der Luft in hohem Grade unveränderlich; beim Erhitzen dagegen oxydirt es sich leicht zu flüchtiger antimoniger Säure und das geschmolzene verbrennt auch wohl in fein zertheiltem Zustande mit bläulich weisser Flamme. Von Wasserdampf wird das Metall bei Rothglut oxydirt. Königswasser löst Antimon schon in der Kälte zu Chlorid, sonst wird es von Säuren nur sehr schwer gelöst. Koncentrirte Schwefelsäure bildet in der Siedehitze unter Entwicklung von schwefliger Säure schwefel-

saures Antimonoxyd, heisse Salzsäure löst sehr fein gepulvertes Metall langsam zu Trichlorid. Von Salpetersäure wird das Antimon leicht zu antimoniger Säure oxydirt; allein diese ist in der Säure unlöslich und scheidet sich als krystallinisches weisses Pulver ab.

Das Antimon bildet zwei Sauerstoffverbindungen, die antimonige Säure oder das Antimonoxyd (Sb_2O_3) und die Antimonsäure (Sb_2O_5). Das Anhydrid des ersteren entsteht wie vorstehend angegeben. Es ist in Wasser kaum löslich, aber löslich in Salzsäure, Weinsäure, sowie ätzenden Alkalien und verhält sich einerseits wie eine schwache Säure, andererseits wie eine schwache Basis. Das Antimonoxyd wirkt giftig, besonders in dampfförmigem Zustand; in der Medicin wird es in Form von weinsaurem-antimonigsaurem Kali (Brechweinstein) angewandt.

Durch Verpuffen mit Salpeter bildet sich antimonsaures Kali, aus dem die Antimonsäure (H_3SbO_4) und durch vorsichtiges Erhitzen das Anhydrid derselben (Sb_2O_5), ein gelbliches Pulver, erhalten werden kann. Das letztere geht beim Erhitzen an der Luft in eine konstante weisse Verbindung antimonsaures Antimonoxyd ($SbO_2 = Sb_2O_3, Sb_2O_5$) über. Analog den Phosphor- und Arsensäuren soll es auch eine Meta- und Pyroantimonsäure geben. Beim Rösten von Antimonmetallen bildet sich zunächst (dampfförmig) antimonige Säure und in weiterem Verlaufe aus dieser in Berührung mit Metalloxyden antimonsaure Verbindungen, auch antimonsaures Antimonoxyd, während der grössere Theil der antimonigen Säure entweicht und sich an kälteren Stellen niederschlägt. Die Reduktion der Antimonoxyde mit Kohle allein ist sehr schwierig wegen der grossen Flüchtigkeit der antimonigen Säure; sie gelingt indess leicht bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien.

Den beiden Oxydationsstufen entsprechen die Schweflungsstufen: Antimontrisulfid (Sb_2S_3) und Antimonpentasulfid (Sb_2S_5). Antimontrisulfid findet sich in der Natur als Antimonglanz und wird durch Aussaigern aus den Erzen in strahligen grauen Massen als Handelsprodukt gewonnen. In hoher Hitze ist es unzersetzt flüchtig. Durch positivere Metalle wie Wasserstoff, Zink, Eisen wird es zu Metall reducirt, auch durch Kohle, aber erst in hoher Temperatur, wo das Antimon zu verdampfen beginnt. Mit den Antimonoxyden schmilzt das Schwefelantimon (unter Reduktion der höheren Oxyde zu antimoniger Säure) unzersetzt unter Bildung eines Oxysulfuretes (Antimonglas) zusammen. Durch Fällen von Antimonsalzlösungen mittels Schwefelwasserstoffs entsteht ein Niederschlag von orangerothem, wasserhaltigem Antimontrisulfid. — Durch Behandeln des vorigen mit Aetznatron und Schwefel (auf trockenem oder nassem Wege) entsteht Sulfantimoniat (Na_3SbS_4); mittelst Säuren wird daraus das hellorangerothe Antimonpentasulfid (als officinelles Präparat: Goldschwefel genannt) abgeschieden.

Mit Chlor verbindet sich das Antimon direkt unter Feuererscheinung zu Antimonpentachlorid ($SbCl_5$), einer gelblichen, stark rauchenden Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Chlor und leicht (zu einer krystallisirten Masse) sublimirendes Antimontrichlorid zerfällt. Dieses ist ein ätzender Körper, der in Wasser einen starken weissen Niederschlag von Antimonoxychlorid (Algarothpulver) giebt. — Analog dem Arsen bildet das Antimon gasförmigen Antimonwasserstoff (SbH_3); auch geht es, wie jenes, konstante Verbindungen mit vielen Metallen ein, von denen nur wenige den Charakter eigentlicher Metalllegirungen tragen (vrgl. Legirungen).

Antimonerze und Vorkommen derselben. Die Antimonerze finden sich weit verbreitet, doch seltener allein auf Lagerstätten als mit andern Erzen vergesellschaftet. Gediegenes Antimon und Antimonarsen kommt im älteren Gebirge (sächsisch-böhmische Erzgebirge, Dauphiné, Canada, Borneo) vor; selten aber in solcher Menge, dass sich der Abbau lohnt.

Zur hüttenmännischen Gewinnung dient hauptsächlich der Antimonglanz (Antimonit, Grauspiessglaserz), Sb_2S_3 mit 71.76 Proc. Antimon, welcher in rhombischen Gestalten krystallisirt. Dieselben zeigen eine langsäulenförmige oder nadelförmige, (daher der Name Spiessglanz), vertikal stark gestreifte Ausbildung und sind oft büschelförmig gruppirt; doch findet sich der Antimonit auch derb und eingesprengt in stängeligen bis faserigen oder kleinkörnigen bis dichten Aggregaten. Seine Farbe ist meist rein bleigrau. Häufig ist er gold- und silberhaltig und fast immer führt er etwas für die Verhüttung besonders lästiges Arsen. Die begleitende Gangart ist meist kieselig, doch waltet gelegentlich auch Kalk-, Eisen- und Schwerspath vor.

Der Antimonglanz findet sich an vielen Punkten Europas; in Deutschland am Harz, in Sachsen, im Fichtelgebirge und in Westfalen, an vielen Orten

Böhmens, Ungarns, Siebenbürgens und Frankreichs (z. B. Bouc und Septèmes bei Marseille); ferner in Toscana und auf der Pyrenäischen Halbinsel. Ferner findet er sich in Australien; in Afrika in der Provinz Constantine (Algerien); in mehreren Ländern Asiens: Sibirien, Indien, Japan, Borneo; endlich in Amerika in Canada, Kalifornien, Nevada u. s. w. Als Hauptfundorte sind zu betrachten: Borneo, Japan, Ungarn und Böhmen.

Antimonblüthe (Weissspiessglaserz), rhombisch krystallisirend als Valentinit, regulär als Senarmontit, besteht aus Sb_2O_3 mit 83.56 Proc. Antimon. Die Hauptfundstätte ist Constantine in Afrika, von wo grosse Mengen Erz nach Frankreich verschifft werden.

Antimonblende (Rothspiessglaserz) $2\,Sb_2S_3 - Sb_2O_3$ mit 75.31 Proc. Antimon, meist als Begleiter des Antimonglanzes vorkommend, findet sich in grösseren Mengen in Toscana.

Antimonocker ist ein Zersetzungsprodukt des Antimonglanzes.

Ausser diesen eigentlichen Antimonerzen kommt das Antimon als integrirender Bestandtheil vieler Mineralien, z. B. der Fahlerze, des Miargyrit, des Bonlangerit u. s. w. vor (vrgl. Blei-, Silber- und Kupfererze), bei deren Verschmelzung es sich in einer Speise sammelt. Kupfererze enthalten meistens, und Bleierze fast ausnahmslos, geringe Mengen von Antimon, welche sich bei der Raffination in den Abzügen etc. koncentriren. Diese Nebenprodukte bilden den Ausgangspunkt zur Herstellung von Antimonlegirungen.

Antimonproben. 1. Trockene Proben. Die Proben auf trockenem Wege dienen zur Ermittelung des Gehaltes eines Erzes an metallischem oder an Schwefelantimon und sind den Verhüttungsprocessen der Niederschlags- und der Saigermethode nachgebildet. Da sie um mehrere Procent ungenaue Resultate geben, können sie nur als Kontrollproben des Betriebes dienen. Am genauesten ist die Levol'sche Niederschlagsprobe mit Blutlaugensalz und Cyankalium, da die Schmelzung bei mässiger Temperatur (Kirschrothglut) ausgeführt wird. Die hierbei stattfindenden Verflüchtigungen von Antimon sind gering und der König nimmt von dem aus dem Blutlaugensalz freiwerdenden Eisen ziemlich konstante Mengen (2 bis 3 Proc.) auf, während bei der Niederschlagsprobe mit metallischem Eisen um so mehr Eisen aufgenommen wird, je mehr über die zur Bildung von Einfachschwefeleisen erforderliche Menge zugesetzt war.

2. Nasse Proben. Unter den Proben auf nassem Wege fallen die gewichtsanalytischen ganz in das Gebiet der analytischen Chemie und da sie, mit Ausnahme der elektrolytischen Bestimmung des Antimons als Metall, soweit sie den Antimongehalt in Erzen Hüttenprodukten oder Legirungen als Schwefelantimon oder antimonsaures Antimonoxyd ermitteln, recht komplicirt sind, haben sie als Betriebsproben wenig Werth. Dagegen sind einige massanalytische Proben recht wohl zu gebrauchen.

a) Elektrolytische Probe. Diese Probe eignet sich namentlich für Hartblei, dessen Bestandtheile im Allgemeinen Blei, Antimon, Kupfer und Eisen sind. Die Probe gründet sich auf die von Classen angegebene elektrolytische Bestimmung des Antimons aus der Natriummonosulfidlösung und der Verfasser fand das Verfahren, welches in etwa 4 Stunden ein genaues Resultat liefert, in Stolberg bei Aachen zur Kontrolle des Betriebes in ständigem Gebrauch:

Man bringt 2.5 gr Hartblei durch 4 ccm koncentrirte Salpetersäure in einem Kolben (zu 250 ccm) in Lösung und kocht nach Zusatz von 10 gr fester Weinsäure und 10 ccm Wasser auf, worauf die klare Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisirt und mit 4 bis 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) versetzt wird. Hierbei scheidet sich das Blei als Sulfat aus. Man füllt zur Marke auf, filtrirt 50 ccm ab, neutralisirt mit Natronlauge in geringem Ueberschusse, kocht auf, filtrirt nach dem Zusatz von 50 ccm Natriummonosulfid das ausgeschiedene Blei und Eisensulfid ab und elektrolysirt mit 6 Meidinger Elementen, welche etwa 2.5 ccm Knallgas in der Minute geben. Nach dem Abwaschen und Trocknen wird das Antimon auf der vorher tarirten Platinschale gewogen.

Die Bestimmung ist ganz allgemein auch für Erze und Hüttenprodukte anwendbar, denn nach dem Fällen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und dem Ausziehen des Niederschlages mit Natriumsulfid filtrirt man ab, versetzt das Filtrat mit Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschusse, erwärmt bis zum Farbloswerden der Lösung, fügt nach dem Erkalten Natriummonosulfidlösung hinzu und elektrolysirt. Arsen und Zinn scheiden sich aus der koncentrirten Lösung durch den Strom nicht ab.

b) Volumetrische Proben. Das Verfahren von Mohr gründet sich darauf, dass Antimonoxyd in alkalischer Lösung durch Jod zu Antimonsäure oxydirt wird im Sinne der Formel:

$$Sb_2O_3 + J_4 + 2Na_2O = Sb_2O_5 + 4NaJ.$$

Aus dem, nach dem Ausziehen des Niederschlages mit Natriumsulfid, wie vorher erhaltenen Filtrat, scheidet sich, nach dem Ansäuren mit Salzsäure, Schwefelantimon ab, welches mit starker Salzsäure gelöst wird. Schwefelarsen bleibt hierbei ungelöst zurück. Nach dem Versetzen mit Seignettesalz, Wasser und Stärkelösung wird bis zum Eintritt der Blaufärbung mit Zehntel-Jodlösung titrirt. Es müssen hierbei gewisse Normalverhältnisse eingehalten werden. 1 cbcm Zehnteljodlösung zeigt 0,0061 gr Antimon an. Gewissermassen eine Umkehrung dieses Verfahrens ist die Methode von Weller. Dieser löst das Schwefelantimon oxydirend mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat zu Antimonsäure, welche auf ein Atom Antimon in saurer Lösung aus Jodkalium zwei Atome Jod ausscheidet. Nach der Entfernung der Schwefelsäure durch Chlorbarium und dem Abdestilliren des Jods im Bunsen'schen Chlordestillationsapparat wird es im Destillat mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Die Zinnchlorürprobe nach Weil. Nach dieser Methode können zu gleicher Zeit Antimon, Kupfer und Eisen titrimetrisch bestimmt werden. Bei Gegenwart von Eisen behandelt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff und titrirt im Filtrate das Eisen nach der Zinnchlorürmethode. Die Sulfide werden oxydirend gelöst, und die Lösung nach Entfernung des Chlors (in Abwesenheit von Kupfer) mit einer bekannten Menge Kupferchlorid und überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Methode beruht darauf, dass Antimonsäure sich leicht und zwar vor dem Kupferchlorid durch Zinnchlorür reducirt: $SbCl_5 + SnCl_2 = SbCl_3 + SnCl_4$; $2CuCl_2 + SnCl_2 = 2CuCl + SnCl_4$. Die Titration erfolgt in siedender Lösung bis zum Verschwinden der grünlichen Farbe des Kupferchlorids. Wenn die untersuchte Substanz kupferhaltig war, lässt man sich das Kupfer an der Luft über Nacht wieder oxydiren und bestimmt es durch wiederholte Titration. Das Antimon findet sich aus der Differenz.

Gewinnung des Antimons.

Die Antimonerze werden vorzugsweise auf trockenem Wege auf Schwefelantimon (Antimonium crudum) oder auf Antimonmetall (Antimonregulus) verhüttet. Auch der nasse Weg ist beschritten, doch sind im Wesentlichen nur die Vorschläge bekannt geworden, wie sie in Patenten niedergelegt sind. Manche Verfahren des trockenen Weges sind Geheimniss geblieben, weil nur eine beschränkte Anzahl von Hüttenwerken vorhanden ist, welche die schwierigen Probleme mit grossen Kosten gelöst und sich jedes seine eigenen Methoden ausgebildet haben. Viele Werke stellen das Antimonium crudum her, was leicht gelingt; aber nur wenige Antimonregulus. Ersteres wird lediglich aus reicheren Antimoniterzen gewonnen; letzteres aus allen übrigen.

1. **Gewinnung von Antimonium crudum.** Das Schwefelantimon ist sehr leichtschmelzig und saigert schon bei Rothglut aus der Bergart ab. Man scheidet die Antimonit führenden Erze in: Stufferz mit 90 Proc. Sb_2S_3 (Handelswaare), Saigererze mit 45 bis 90 Proc. Sb_2S_3, Schmelzerze und Wascherze, welche letzteren der Aufbereitung unterworfen werden. Die Saigererze wählt man nicht unter Wallnussgrösse, weil bei der Unvollkommenheit der Saigerprocesse der Rückhalt in den Erzen um so grösser ausfällt, je feiner sie sind. Trotzdem bewegt sich derselbe noch zwischen 10 bis 20 Proc., da eine höhere Temperatur als Rothglut nicht angewandt werden darf, um nicht bedeutende Verluste durch Verdampfung von Schwefelantimon zu erleiden.

Das Aussaigern des Antimons geschah früher wohl direkt auf

dem Herde von Flammöfen; gegenwärtig wird es bei diskontinuirlichem Betriebe in Tiegeln oder kontinuirlich in Röhren vorgenommen.

a. Saigerarbeit in Tiegeln. Die Tiegel, welche mit 5 bis 15 kg Erz chargirt werden, haben im Boden mehrere Löcher von 10 bis 15 mm Durchmesser und sind auf andere Tiegel mit vollem Boden zum Aufnehmen des ausgesaigerten Antimonsulfurets dicht anfluttirt. Oben erhalten sie einen Deckel. Zu Wolfsberg am Harz und Magurka in Ungarn setzt man nahe bei den Gruben den unteren Tiegel in primitiver Weise zwischen niedrigen Mauern in Sand oder Erde, umgiebt den oberen mit Brennmaterial (Holz oder Kohle) und feuert im Freien so lange, bis die Saigerung beendigt ist. Zu La Lincouln in Frankreich und zu Milleschau in Böhmen gruppirt man die Tiegel in Flammöfen, entweder kreisförmig um einen tiefer gelegenen oder reihenförmig zwischen zwei seitlich gelegenen Rosten. Der Brennstoffaufwand ist hierbei geringer, aber doch noch sehr hoch, denn nach 6stündiger Saigerung muss der Ofen 24 Stunden Zeit zum Abkühlen haben.

b. Saigerarbeit in Röhren. Diese ist zu Malbosc in Frankreich und zu Bánya in Ungarn eingeführt und braucht, weil sie kontinuirlich ist, verhältnissmässig wenig Brennmaterial. Die Röhren stehen auf durchlöcherten Thontellern zu vieren in einem Ofen zwischen drei Rosten. Sie sind 1 m hoch, oben 25, unten 20 cm weit und haben 1,5 bis 2 cm Wandstärke. Jedes Rohr wird mit 250 kg Erz gefüllt, mit einem Deckel versehen und, nachdem die Saigerung in 3 Stunden beendet ist, durch eine seitliche Oeffnung unten entleert, um sogleich wieder frisch gefüllt zu werden. Das aussaigernde Schwefelantimon läuft in Tiegel, welche auf einem Wagengestell durch zwei während der Saigerung geschlossene Kanäle im Innern des Ofens untergeschoben werden. Hier halten die Verbrennungsgase dieselben warm, was nöthig ist, um dem Produkt ein gutes Aussehen zu geben, da das ausgesaigerte Schwefelantimon nur bei langsamem Erkalten ein strahliges Gefüge bekommt.

Die Verunreinigungen des Antimonium crudum bestehen zumeist in den Sulfureten von Arsen und Eisen, wozu gelegentlich die von Kupfer und Blei kommen; so enthielten nach Löwe (Jahrb. d. k. k. Bergakad. Bd. **13**, 48; B.H.Z. **1864**, 321):

	Schwefelantimon von Rosenau	Schwefelantimon von Liptau
Sb_2S_3	98,330 %	92,504 %
As_2S_3	0,568 „	3,403 „
FeS	1,102 „	4,093 „

Nach Hering (D., Bd. **230**, pag. 253) waren Saigerrückstände im grossen Durchschnitt folgendermassen zusammengesetzt:

Sb_2S_3	20,40 %
FeS	2,87 „
FeS_2	1,23 „
SiO_2	59,84 „
Al_2O_3	4,65 „
CaO	5,22 „
CO_2	4,10 „
Alkalien, kohlige Theile u. Verlust	1,69 „
	100,00 %

Die Saigerrückstände konnten bis vor kurzem nicht nutzbar gemacht werden; ihre Verarbeitung ist zwar gelungen, wird aber geheim gehalten. — Hering empfiehlt für rohe Saigerrückstände (D. **230**, 253) die Niederschlagsarbeit im Flammofen oder die Verflüchtigung des Antimons als Oxyd (Sb_2O_3), eventuell auch die Lösung in Salzsäure und elektrolytische Fällung.

2. **Gewinnung von Antimonmetall** (B.H.Z. **1883**, 1 ff.). Zur Erzeugung des Antimonregulus eignen sich alle Antimonerze: auch ärmere, Saigerrückstände, Fahlerze und drgl. können dazu verwendet werden; doch geschieht dies bis jetzt nur in geringem Maasse, zumeist beschränkt man sich auf die Verarbeitung der Antimonite und lokal der Senarmontite aus Algier.

Die Verhüttung geschieht in Tiegeln, in Flammöfen und in Schachtöfen; allein nur über die beiden letzteren Verfahren ist genaueres bekannt geworden.

a. Verhüttung in Graphittiegeln wird vornehmlich in England vorgenommen, wo ein grosser Theil des auf dem Kontinente erzeugten Antimonium crudum verarbeitet wird. Bei der Erzeugung des Goldschwefels (Sb_2S_5 zum Vulkanisiren des Kautschuks dienend) durch Schmelzen von Schwefelantimon mit Soda bildet sich metallisches Antimon und das Natriumsulfonsalz (Na_3SbS_4). Ferner werden die Röstreduktionsmethode und die Niederschlagsmethode, welche wir bei der Flammofenarbeit kennen lernen werden, gleichfalls in Tiegeln ausgeführt.

Der in Tiegeln gewonnene Regulus ist kleinkörnig bis mittelkörnig krystallinisch.

b. Verhüttung in Flammöfen. Die Flammöfen werden konstruirt mit einer Mulde oder mit geneigter Herdsohle, welche nach der Feuerseite muldenförmig vertieft ist. Besondere Schwierigkeiten verursacht eine dauerhafte Herstellung des Flammofenbodens, der Mulde. Das leichtflüssige Antimonmetall wird durch die zum Gelingen des Processes nöthige helle Rothglut so überhitzt und dünnflüssig, dass es durch alle Ritzen, die ein Herd aus Chamotte beim Eintrocknen und Schwinden bekommt, durchsickert. Die Verluste sind oft so bedeutend, dass der Verlauf des Processes dadurch beeinträchtigt wird. Besser als ein Chamotteherd, aber auch kostspieliger ist ein natürlicher muldenförmig ausgehöhlter Gesteinsquader in halbverwittertem Zustande. Diese Verhältnisse werden beim Raffinirofen für Antimonregulus (vrgl. Seite 356) noch eingehender behandelt werden.

α. Niederschlagsmethode. Dieselbe beruht darauf, dass Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel hat, wie Antimon. Das ungeröstete Erz wird im Ofen mit Schmiedeeisenabfällen zur Bindung des Schwefels eingesetzt. Es schmilzt leicht und dampft unter theilweiser Verflüchtigung von Schwefelantimon, noch mehr aber von dem leichtflüchtigen Antimonoxyd, welches sich unter Freiwerden von schwefliger Säure bildet. Das durch Eisen ausgeschiedene Antimon sammelt sich in der Mulde an und wird überdeckt von einer Schlacke, welche aus einer Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelantimon besteht. Das Verfahren ist demnach sehr unvollkommen. Das Antimon kann nur unvollständig ausgebracht werden, da ein Theil verdampft und ein anderer in die Schlacke geht. In Hinsicht auf diese Verluste wird der

Eisenzusatz entsprechend geringer genommen und in der Praxis (nach Hering) auf 100 Th. Schwefelantimon 40 (statt 50) Th. Eisen gerechnet.

Das gewonnene Metall ist stark eisenhaltig und muss ein oder mehrere Male raffinirt werden. Das in die Schlacke gegangene Antimon ist meist verloren, da man die Rückstände nur im Schachtofen aufarbeiten kann.

β. Die Röstreduktionsmethode und die kombinirte Methode. Die geschwefelten Erze werden vorher geröstet, wozu in Canada (B.H.Z. **1874**, 237) ein Fortschauflungsofen von 13 m Länge und 2,3 m Breite mit je 10 Thüren auf jeder Arbeitsseite dient. Der Ofen enthält 5 Chargen zu 300 kg, von denen alle 24 Stunden 3 Chargen gezogen werden. Der Röstverlust beträgt 7,5 Proc. Zumeist nimmt man die Röstung in demselben Flammofen vor, in welchem später die Schmelzung erfolgt, und leitet sie so, dass keine zusammengebackenen Schollen entstehen. Das Röstgut enthält Schwefelantimon (Sb_2S_3), Antimonoxyd (Sb_2O_3) und antimonsaures Antimonoxyd (SbO_2). Die Oxyde werden durch Kohle reducirt und ausserdem bildet sich aus Sb_2S_3 und SbO_2 (in Gegenwart reducirender und zerlegender Substanzen) metallisches Antimon unter Entwicklung schwefliger Säure, etwa nach der Formel $6\,SbO_2 + 2\,Sb_2S_3 = 10\,Sb + 6\,SO_2$. Oft unterstützt man die Wirkung noch durch Zufügen von Eisenabfällen und immer giebt man einen Schmelzfluss aus Soda (nebst Glaubersalz und Kochsalz) als schützende Decke gegen Verflüchtigung von Antimon und Antimonoxyd.

Das geschmolzene Erz wird auch durch kohlensaures Natron allein zerlegt. Das Sodabad schäumt stark und greift das Ofen- und Herdmaterial selbstverständlich heftig an, da ja Sodaschmelze ein Aufschlussmittel für Silikate ist. Die Methode ist einfach und von gutem Erfolg, besonders ist die Verdampfung unter der leichtflüssigen Schlackendecke gering, aber der Sodaverbrauch macht die Methode zu kostspielig, zumal die Sodaschlacke keine Verwendung findet.

Am besten eignen sich für die kombinirte Methode Flammöfen mit geneigter Herdsohle, deren muldenförmige Vertiefung an einer Längsseite des Ofens gelegen ist. Nach dem Eintragen des Erzes beginnt schon bei geringer Hitze Schwefelantimon aus demselben auszusaigern, was erst mit der Bildung der Antimonoxyde aufhört. Das in der Mulde gesammelte Antimonium crudum wird ausgeschöpft und nach Beendigung der Abröstung 8 bis 13 Proc. Kohlenklein und 9 bis 11 Proc. Soda (oft auch etwas Glaubersalz und Kochsalz) zugesetzt; auch mischt man Flugstaub aus den Kondensationskammern und Schlacke von den vorhergehenden Schmelzungen mit unter. Nach erfolgter Reduktion sammelt sich das Rohantimon in der Herdmulde. Den Zusatz von Eisen beschränkt man nach Möglichkeit, weil das Schwefeleisen die Schlacke schwerer schmelzbar macht, so dass sie das Metallbad nicht mehr ganz bedeckt; zugleich wird auch der Regulus eisenreicher und schwerer zu raffiniren.

Die Kosten dieses Processes sollen gegen 12 Mark auf 100 kg betragen. Die Brennstoffersparniss dem Tiegelschmelzen gegenüber ist zwar bedeutend, doch fällt das Rohantimon unreiner aus und der Verlust durch Verschlackung und Verdampfung — in den Flugstaubkammern wird nur ein Theil davon zurückgewonnen — kann bis

über 30 Proc. steigen. Den Uebelständen durch Verschlackung liesse sich vielleicht begegnen, wenn statt des sauren Ofenmaterials: Thon, Quarz, basisches Material zur Verwendung käme.

c. Die Reduktion in Schachtöfen. Die Erkenntniss, dass es zur Vermeidung der vorerwähnten Uebelstände, besonders der unvollkommenen Ausnutzung des Brennmaterials, rationeller sein würde, die Reduktion des Antimons im kontinuirlichen Betriebe in Schachtöfen vorzunehmen, hat zu mehrfachen kostspieligen Versuchen in dieser Richtung geführt. Zuerst sind Schachtöfen in Südfrankreich von Bonnard aus Paris angewandt worden. Derselbe arbeitete unter günstigen Verhältnissen, indem er reines, kompaktes, oxydisches Erz (Senarmontit) von Hamimate bei Guelma, Departement Constantine in Algerien, in Oefen verhüttete, deren Schacht 2 m hoch war und 0,75 m lichte Weite hatte. Die Resultate waren befriedigend; doch hielt man das Verfahren und die Betriebsresultate streng geheim.

Von anderer Seite wurden in Südfrankreich Versuche gemacht, Saigerrückstände mit 10 bis 20 Proc. Schwefelantimon im Halbhochofen zu verhütten. Man gab nach einigen Versuchen Gichten von 30 kg Koks (mit 12 bis 16 Proc. Asche), 20 kg Puddelschlacke, 10 kg Magnetit und 40 kg Saigerrückständen auf; erzielte aber nur ein schwefelarmes Ferroantimonsulfuret und überzeugte sich, dass sich die Niederschlagsarbeit im Schachtofen für Schwefelantimon nicht eigne. Weitere Versuche mit oxydirend abgerösteten Schwefelerzen in Krummöfen, wobei Gichten von 33 kg Holzkohle, 100 kg durch Kalk eingebundenem Erzrost und 10 Proc. Glaubersalz aufgegeben wurden, führten zwar auch nicht zum Ziel, zeigten aber zur Evidenz, dass zum Gelingen eine sehr leicht schmelzbare Schlacke erforderlich sei, entsprechend der leichten Reducirbarkeit und Schmelzbarkeit des Schwefelantimons. Sobald die Hitze zu hoch steigt, tritt starke Verflüchtigung von Antimon ein (B. H. Z. **1883**, 23 u. 44).

Zu Oakland (San Franzisko) wurden ebenfalls bereits Anfangs der achtziger Jahre oxydische Erze in Schachtöfen unter Zuschlag von Schlacken mit lockerem Gaskoks auf Rohantimon verschmolzen, welches indess nach der Raffination in Tiegeln noch mit 1,000 Proc. Arsen, 0,021 Proc. Kupfer, 0,410 Proc. Blei, 0,064 Proc. Schwefel und 0,013 Proc. Nickel und Kobalt verunreinigt war (Engin. and Min.-Journ. **1882**, Bd. **34**, 12). Seitdem ist es in Ungarn gelungen, geröstete Erze und Saigerrückstände im Schachtofen zu verhütten und ein tadelloses Antimonmetall zu gewinnen.

Verfahren zu Bánya bei Schlaining in Ungarn. Nach C. A. M. Balling wird zu Bánya (B. H. Z. **1886**, 102) Grauspiessglaserz, dessen Antimongehalt bis zu 60 Proc. steigt, geröstet und dann in Schachtöfen verhüttet. Die 8 m langen, 2 m breiten, einsohligen Fortschauflungsöfen mit fünf Arbeitsthüren erhalten Charge von 200 kg und setzen bei Braunkohlenfeuerung auf Treppenrost in 24 Stunden 1,2 ts Röstgut durch. Es werden zwei verschiedene Beschickungen gebildet, welche man abwechselnd je zweimal hintereinander aufgiebt. Die zugesetzten Saigerrückstände sind

theilweise 5 bis 6 Wochen in Stadeln mit Holz abgeröstet. Die Zusammensetzung der Beschickungen ist folgende:

	I	II
Geröstete Erzschliche	550 kg	600 kg
„ Saigerrückstände	750 „	600 „
Mit 10 Proc. Kalk eingebundene Schliche	200 „	— „
„ 7 „ „ eingebundener Flugstaub	100 „	— „
Rohe Erzschliche	— „	100 „
Oxydische Erze	— „	100 „
Rohe Saigerrückstände	— „	100 „
Kalkstein	600 „	800 „
Schlacke der eigenen Arbeit	400 „	400 „
Raffinirschlacke	— „	200 „
Rohantimon No. III	— „	100 „

Die einzelnen Beschickungsmaterialien sind, wie folgt, zusammengesetzt:

	Setz- und Stossherdschliche roh	Setz- und Stossherdschliche geröstet	Oxydische Erze	Saigerrückstände roh	Saigerrückstände geröstet	Flugstaub	Raffinirschlacke	
Sb	43,3	48,89	46,39	21,4	23,06	56,06	25,74	%
Fe	14,4	—	—	12,9	—	—	—	„
S	25,3	0,70	3,62	15,1	2,43	—	—	„
Fe_2O_3	—	23,41	2,40	—	17,30	6,90	—	„
SiO_2	11,7	23,25	26,60	41,6	49,20	10,80	5,90	„
Al_2O_3	0,3	4,00	—	0,5	2,35	—	—	„
$CaCO_3$	3,3	—	7,00	4,0	—	—	—	„
CaO	—	1,00	—	4,0	0,72	—	—	„
Sb_2S_3	—	—	—	—	—	—	2,35	„
FeS	—	—	—	—	—	—	53,44	„
Na_2S			—	—	—	—	9,00	„
Kohle	—	—	—	—	—	5,10	—	„

Der mit fünf Wasserformen versehene Schmelzofen ist 6 m hoch und über den Tiegel zugestellt. Seine Weite an der Gicht beträgt 1,4 m und im Formniveau 1 m. Bei einem Verbrauch von 15 cbm Wind von 30 cm Wasserpressung in der Minute werden in 24 Stunden 19,2 ts Beschickung durchgesetzt. Eine Kampagne dauert drei Wochen. Die Gichtgase werden seitlich abgeführt. Acht bis zehn Tage nach dem Anblasen können die Erzschliche aufgegeben werden, ohne vorher eingebunden zu sein. Die Zusammensetzung der Schlacke von beiden Beschickungen ist folgende:

	I	II
SiO_2	46,9	45,5
CaO	34,6	31,4
FeO	15,1	19,9
Sb	0,5	0,9

Das erblasene Rohantimon wird in drei Sorten geschieden:

	I	II	III
Sb	90,02	73,80	65,04
Fe	6,23	16,66	23,80
S	2,85	8,42	10,46

und zwar fallen von No. I 82,5 Proc., von No. II 9,0, Proc. von No. III 8,5 Proc. Bei der in gewöhnlicher Weise erfolgenden Raffination werden

Chargen von 450 kg Rohantimon No. I in Stücken, und 50 kg No. II in Pulverform, eingesetzt, welche einen Regulus stellatus von fast 99 Proc. Antimongehalt liefern:

Sb	98,892
As	0,330
Fe	0,052
Ag	0,006
S	0,720
Au	Sp.

Raffination des Rohantimons.

Das grobkrystallinische Rohantimon zeigt zwar glänzende Spaltungsflächen, dieselben laufen aber um so rascher grau an, je mehr es mit Eisen verunreinigt ist. Regulus aus Flammöfen enthält bis 10 Proc. Eisen, bis 5 Proc. Schwefel, bis 1 Proc. Arsen und daneben gelegentlich Blei, Kupfer, Nickel; der in Schachtöfen gewonnene Regulus hat günstigen Falles kaum den zehnten Teil jener Verunreinigungen.

Regulus-Raffiniröfen. Die verunreinigenden Elemente, besonders Eisen, Arsen, Schwefel werden bei kleinen Produktionen in Tiegeln entfernt; bei grossen gebraucht man Flammöfen von kleineren Dimensionen die durch einen Kanal mit geräumigen Flugstaubkammern verbunden sind. Einen solchen Ofen von Mileschau in Böhmen, der von Hering konstruirt und von Helmhacker mit einigen Abweichungen empfohlen worden ist, zeigt Figur 95 und 96. (B. H. Z. **1883**, 145 ff.). Das innere Kerngemäuer besteht aus feuerfesten Ziegeln mittlerer Qualität, weil die Hitze nur mässig ist. Die Schürthür II ist in der Hinterwand anzubringen, zwei Arbeitsthüren I und III in den beiden Seitenwänden: die eine zum Eintragen von Rohregulus und zum Ausschöpfen des raffinirten Metalles, die andere zum Abziehen der Schlacke. Vor dieser letzteren ist die Ofenwand mit einer eisernen Platte armirt, an der eine Leiste *b* angebracht ist, damit die Schlacke besser auf die Hüttensohle abfliesst. Ein Schieber *c* gestattet die Esse *f* abzusperren; ebenso ist der Kanal *a* in der Feuerbrücke (zum Zuführen vorgewärmter Luft zu den Feuergasen) durch Schieber zu schliessen.

Der Herd besteht aus einem Granitquader *d* von 1,8 ts Gewicht, in den eine Mulde mit tieferem Tümpel *t* eingemeisselt ist. Derselbe steht frei im Ofen und ruht auf drei Walzen *w*, um der ungleichen Ausdehnung nachgeben zu können. Nur halbverwitterte Granite können dieser Anforderung genügen. Die besten halten 1 bis 1¼ Jahr; bei manchen aber treten bald nach der Feuerprobe alte Sprünge und Klüfte zu Tage. Ein Stein kostet 160 bis 200 Mark. Wesentlich billiger sind Chamotteherde; allein sie werden durch die alkalische Schmelze weit schneller angegriffen als die Steinherde. Um das Metall bei rissigem Herd zu verhindern durch die Seitenmauern und in den Aschenkanal zu dringen, stampft man sie in genietete Schalen von Blech. Ein widerstandsfähiges basisches Herdmaterial gegen Sodaschmelze ist noch nicht gefunden worden. Magnesitchamotte hat sich als zu wenig kompakt erwiesen.

Raffinirverfahren. 600 bis 700 kg Rohantimon werden in den kirschrot vorgewärmten Ofen eingetragen. Während des Ein-

schmelzens, welches 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde dauert, beginnt die Charge bereits zu rauchen, indem Antimonoxyd (Sb_2O_3) und das noch leichtflüchtigere Arsenoxyd (As_2O_3) verdampfen. Nach dem Einschmelzen wendet man bei stark verunreinigtem Rohregulus 3 bis 7 Proc. Soda und Antimonglas (vitrum antimonii) als Reinigungsmittel an, zuweilen auch Koksstaub oder Holzkohlenlösche. Es erfolgt dann

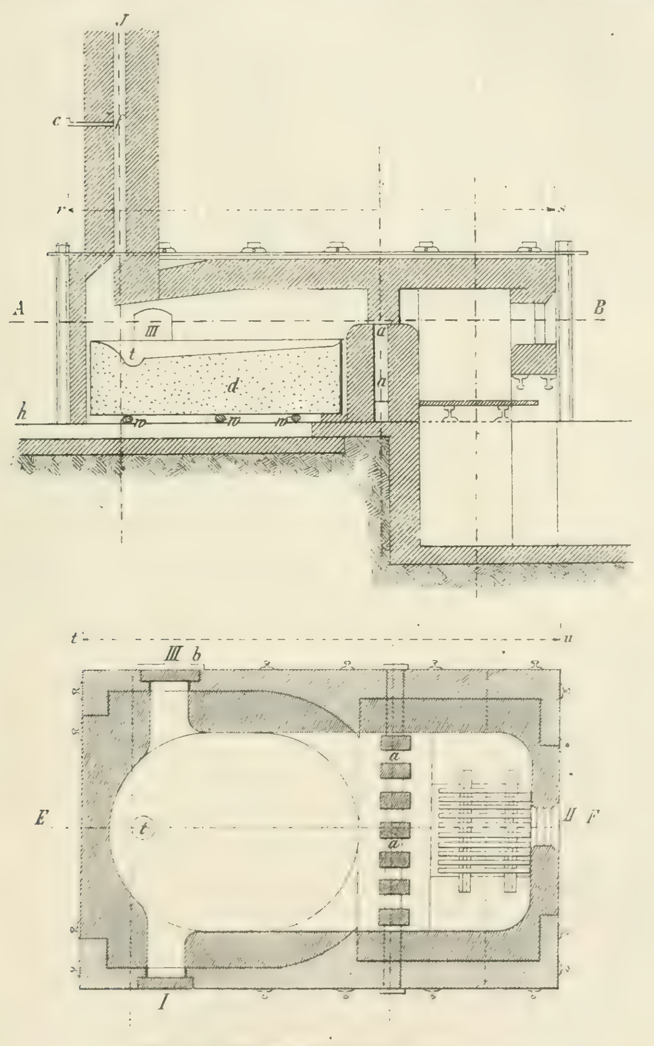


Fig. 97 u. 98. Raffinirofen für Antimon.

eine zweite Raffination mit Antimonglas ohne Zusatz, welche bei reinerem Rohmetall allein genügt.

Nachdem die geschmolzene Soda das Metallbad bedeckt, raucht dasselbe weniger. Es brechen stellenweise Flämmchen, aus den sich bildenden Blasen, durch die Schlacke. Wenn dieselbe nach 1 bis 3 Stunden dickflüssig wird, zieht man sie ab und beschickt das wieder

stark rauchende Bad mit Antimontrisulfid und Antimonoxyden, aus denen sich Antimonglas (die sog. Sternschlacke) bildet.

Die chemischen Vorgänge bei der Raffination (obgleich analytisch noch nicht begründet) sind ungefähr folgende: Die Soda ($NaCO_3$) nimmt den Schwefel des Rohantimons auf, unter Bildung von Schwefelnatrium (Na_2S), welches sich mit Schwefelantimon und Schwefelarsen zu Sulfantimoniaten und Sulfarseniaten verbindet. Der grösste Teil des Schwefels und Arsens wird so beseitigt. Auch ein Teil des Eisens, Bleis und Kupfers geht als Sulfuret in die Schlacke.

Als Antimonglas werden wechselnde Gemenge von Antimontrisulfid (Sb_2S_3) und Antimonoxyd (Sb_2O_3) bezeichnet, welche eine diamantglänzende, spröde, bei rascher Abkühlung muschelig brechende Masse bilden; doch scheint eine chemische Bindung, ein Oxysulfuret, zu Grunde zu liegen, da es, obgleich fast ebenso leicht schmelzbar wie die beiden Bestandtheile, in der Hitze beständig ist, während Schwefelantimon sich leicht zu Antimonoxyd oxydirt und dieses selbst sehr leichtflüchtig ist. Eine gewisse Varietät (durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Sb_2O_3 und 50 bis 60 Th. Sb_2S_3) ist dunkelgranatrot, durchsichtig. Das an Schwefelantimon reiche dunkle Glas (3 Th. Sb_2S_3 auf 1,5 Th. Sb_2O_3) wirkt für den vorliegenden Zweck am besten. Man stellt es aus den reinsten Materialien: gesaigertem Antimonium crudum (Sb_2S_3) und antimonsaurem Antimonoxyd (Sb_2O_4) her, welches sich als höheres Oxydationsprodukt des Antimonoxyds in der Esse und im Flugstaubkanal oft als rein weisse, dicke, krystallinische Krusten absetzt. Das pulverige Antimonoxyd der Flugstaubkammern ist nicht rein genug und meistenteils mit Russ, Flugasche und anderen Substanzen gemengt. Für 100 kg Regulus wirft man 3 Proc. Antimonium crudum und 1,5 Proc. antimonsaures Antimonoxyd auf die reine dampfende Metalloberfläche, wo sie bald (unter Ausscheidung von etwas Antimon) zu einer homogenen Masse zusammenschmelzen, und fügt 4,5 kg Potasche (oder die leichtschmelzigere Mischung von Potasche und Soda) hinzu. Es gilt bei dieser zweiten Raffination den Rest des Schwefels und des Eisens zu entfernen, welches letztere sich als Schwefeleisen in der Sternschlacke löst; zugleich wird alles etwa auf dem Metallbad gebildete antimonsaure Antimonoxyd von der Schlacke aufgenommen.

Schon nach einer Viertelstunde ist die Reinigung beendet, und es beginnt das Ausschöpfen in gusseiserne Coquillen (in Barren- oder Kugelabschnittform), was bedeutende Uebung erfordert. Beim Ausgiessen muss das Metall immer mit Schlacke bedeckt bleiben, deshalb lässt der Giesser aus dem gusseisernen, halbkugelförmigen Löffel mit langem Rundstiel, der in einer Kettenschlinge ruht, zunächst etwas von der Schlacke (dem Antimonglase) in die Form laufen, welches sich als dünne Schicht zwischen dem Metallkönig und der Eisenwandung ausbreitet, dann erfolgt das weitere Ausgiessen in der Art, dass mit dem flüssigen Regulus zugleich Schlacke abläuft, so dass die Oberfläche des Metalls immer mindestens 0,5 cm davon bedeckt bleibt. Wenn das Antimon genügend gereinigt ist und vor der Schlacke erstarrt, bildet sich unter derselben auf der oberen Fläche des Regulus der sogenannte Stern, der durch radial verlaufende, mannigfach verstrickte, erhöhte Linien

gebildet wird. Kleinere Gussstücke haben einen grossen zentralen Stern; grosse dagegen viele sich gegenseitig beschränkende; auch die Seitenflächen zeigen gestrickte dendritische Zeichnungen. Nur der Regulus antimonii stellatus ist Handelsware. Der Stern bleibt aus, wenn der König nicht ganz von Schlacke bedeckt ist, wenn diese vor dem Metall erstarrt, oder, wenn etwas unzersetzte Soda direkt mit der Oberfläche des Gusses in Berührung kommt. Die Abwesenheit des Sterns braucht darum kein Zeichen der Unreinheit zu sein; allein nicht die Analyse ist massgebend: alle Eingüsse, denen der Stern ganz oder theilweise fehlt, müssen umgeschmolzen werden, was deshalb besonders ins Gewicht fällt, weil der Abgang beim Raffiniren durch Flugstaub und Verschlackung 20 bis 30 Proc. beträgt.

Der Regulus antimonii stellatus, von dem die spröde Schlacke nach dem Erkalten leicht abgeschlagen werden kann, ist zinnweiss, glänzend und läuft an der Luft nicht an; beim Zerschlagen zeigt er grosse spiegelnde Spaltungsflächen. Das Antimonglas kann zweimal bei der Raffination gebraucht werden. Die Raffinirschlacke enthält Oxyde und Sulfurete von Antimon, Arsen, Eisen und Natron, unzersetzte Soda, Verunreinigungen derselben nebst Silikaten und Aluminaten aus der Herdmasse. Sie hat bis zur Einführung der Reduktion des Antimons in Bánya in Schachtöfen keine Verwendung gefunden. In einem Raffinirofen werden in 24 Stunden 2 bis 3 Chargen zu 600 bis 700 kg Rohmetall bei einem Verbrauche von 600 kg Steinkohlen fertiggestellt, was auf 100 kg Raffinad einschliesslich des Materialverbrauches und unter Berücksichtigung des Abganges 6 bis 6,5 Mark Kosten verursacht.

Die Zusammensetzung des raffinirten Antimons zeigen folgende Analysen:

	Submissionsproben für die Kaiserl. Werft zu Wilhelmshaven nach Himly.			Kalifornisches Antimon nach		
				Booth	Garrett	Blair
Antimon	98.98	98.81	98,87	98.340	97,580	99.081
Arsen	0.09	0.36	0,09	1,008	1.705	0.036
Blei	0.34	0.34	0.78	0.410	0.440	0,538
Schwefel	0.23	0.12	0,11	0.064	0,149	0,254
Kupfer	0.01	0.02	0.02	0.021	0,066	0.052
Eisen (nebst Nickel und Kobalt)	0.35	0.34	0.16	0.144	0,027	0.039

Gewinnung des Antimons auf nassem Wege.

Die auf diesem Gebiete gemachten Vorschläge haben sich, soviel bekannt, in der Praxis nicht einbürgern können.

Das Schwefelantimon kann aus den gepulverten Erzen unschwer durch Salzsäure unter Erwärmen ausgezogen werden. Rud. Koepp u. Co. (D.R.P. Nr. 66 547. 12. 4. 1892) bringen es durch Eisenchlorid in Lösung:

$$3Fe_2Cl_6 + Sb_2S_3 = 6FeCl_2 + 2SbCl_3 + S_3.$$

Zur Verarbeitung der Laugen stehen verschiedene Wege offen. Hering schlägt vor (D. **230**, 253), den bei der Lösung entstehenden Schwefelwasserstoff zur Fällung des Antimons als Sulfid zu benutzen, oder durch Verdünnen der Lösung basisches Antimonchlorid niederzuschlagen, welche als solche in den Handel gebracht oder als reine Produkte leicht auf Antimonmetall verarbeitet werden können. Hargreaves will die Lösung durch Kalk neutralisiren

(D. **203**. 153) und das Antimon durch Eisen oder Zink als Metall ausfällen, um es nach dem Trocknen mit Potasche in Tiegeln einzuschmelzen.

Das Schwefelantimon der Erze kann auch durch Alkalisulfide ausgezogen werden, wie unter anderen Parnell und Simpson vorschlagen (Chemiker-Ztg. **1885**. 412).

Aus dieser Lösung sowohl, wie aus der chlorwasserstoffsauren, hat man versucht, das Antimon elektrolytisch als Metall abzuscheiden. Die Alkalisulfid-Lösung eignet sich besonders hierzu, weil sie nur Antimon, Arsen und Zinn aufnimmt, von denen — bei einiger Koncentration der Lösung — nur Antimon reducirt wird. Die chlorwasserstoffsaure Lösung, bei welcher Laugenreinigung erforderlich ist, beansprucht dagegen einen weit geringeren Kraftaufwand. (Vrgl. Antimonproben, Seite 349.)

Siemens und Halske lösen das Problem Antimon und Arsen aus den Schwefelverbindungen zu gewinnen (D.R.P. Nr. 67973. 29. 6. 1892) in der Weise, dass die Sulfhydratlösung nur in der Kathodenabtheilung elektrolysirt wird, wodurch eine Regeneration des Sulfhydrates erfolgt. In der Anodenabtheilung leitet man einen Nebenprocess ein, zur Lösung anderer Metalle (Au, Ag, Cu, Hg, Bi, Ni, Co, Zn) aus ihren Erzen, indem durch Zersetzung von Kochsalzlauge Chlor entwickelt wird. Diese Metalle werden durch den bei der Extraktion des Antimons bezw. Arsens entwickelten Schwefelwasserstoff gefällt.

Statistisches über das Antimon. In den statistischen Angaben über die Produktion des deutschen Reiches an Antimon werden seit 1880 die Legirungen des Antimons mit aufgeführt:

Jahr	Produktion in Tonnen	Werth in Mark	Jahr	Produktion in Tonnen	Werth in Mark
1864	76,6	88488	1880	264,6	178670
1867	110,0	46800	1881	257,6	140314
1869	60,0	46800	1882	157,6	99511
1870	—	—	1883	140,3	105878
1871	5,5	4905	1884	153,6	113750
1872	8,9	9027	1885	155,7	105531
1873	3,5	3990	1886	126,0	80905
1874-76	—	-	1887	56,7	59323
1877	4,7	-	1888	82,6	73633
1878	62,3 (incl. Mn.)	—	1889	177,0	117780
1879	74,9	—	1890	139,0	126927

England gewinnt aus eigenen Erzen nur geringe Mengen von Antimon, dagegen werden aus überseeischen Ländern, hauptsächlich aus Queensland und Borneo, grosse Mengen Erze nach England verschifft, welche nach Schätzung (Heinzerling, Abriss der chemischen Technologie, pag. 777) 1600 bis 1800 t Antimon jährlich liefern sollen.

Aus anderen Ländern liegen folgende officielle Daten über die Produktion an Antimon vor:

Oesterreich. Antimon.

Jahr	Tonnen
1880	125
1885	191
1886	203
1887	258
1888	213
1889	221
1890	207

Ungarn. Rohantimon u. Regulus.

Jahr	Tonnen
1875	62
1880	174
1885	268
1886	255
1887	236
1888	304
1889	338
1890	352

Italien. Antimon.

Jahr	Tonnen
1878	270
1880	22
1885	-
1889	195

Frankreich. Regulus u. Antimonium crudum.

Jahr	Tonnen
1880	85
1885	123
1886	171
1887	170
1888	240
1889	316
1890	843 (558 Regulus, 285 Ant. crud.)

Spanien. Antimon. Tonnen:		Portugal. Antimonmetall u. Regulus Tonnen:	
1882	8	1882	380
1884	5		

In den Ver. St. v. N.-A. hat die Produktion von Antimon erst seit einigen Jahren in Kalifornien begonnen und betrug 1892 181, 1893 318 Meter-Tonnen: eingeführt wurden:

	Short tons	Werth in Dollars
1870	613.7	164 179
1875	622.3	131 969
1880	1022.3	268 122
1885	1338.5	232 524

Der Preis im Jahre 1885 betrug $8^1/_2$ Cts. für das engl. Pfund oder 0,79 Mark f. d. Kilogr. [1 Doll. = 4,20 M.; 2 engl. Pfd. = 907 gr].

Von Japan sollen nach Heinzerling 1882 ungefähr 1000 ts, 1883 1720 ts Antimonmetall in den Handel gekommen sein.

Die Gesammtproduktion von Antimon mag gegenwärtig 5000 bis 6000 ts im Jahre betragen.

Verwendung des Antimons. Die grösste Menge des Antimons wird zur Herstellung von Antimonmetallen verwendet, wobei meist seine Eigenschaft massgebend ist, weicheren Metallen (Blei, Zinn) eine grössere Härte zu verleihen, wie bei den Metallkompositionen für Buchdruckerlettern, Achsenlagern u. s. w. (vrgl. Legirungen). Hierzu dient in erster Linie das als Nebenprodukt bei der Verhüttung von antimonhaltigen Bleierzen gewonnene Antimonblei (Hartblei) mit einem Gehalt von 20 Proc. Antimon und mehr. Das aus den Lösungen durch Zink als schwarzes Pulver gefällte Antimon dient unter dem Namen von Eisenschwarz zum Bronciren von Gyps u. drgl. Schwefelantimon (Antimonium crudum) findet Verwendung in der Feuerwerkerei zu Weissfeuern, zu Glasuren in der Töpferei und als Anstrichfarbe für Schiffe; das auf nassem Wege gewonnene zum Vulkanisiren des Kautschuks und als Färbemittel für denselben; der Antimonzinnober als Malerfarbe. Antimonoxyd wird als weisse Anstrichfarbe gebraucht; beim Erhitzen desselben mit Bleioxyd an der Luft entsteht Bleiantimoniat, eine sehr beständige Oel- und Schmelzfarbe (Neapelgelb). Antimonsäure findet statt Arsensäure Verwendung in der Farbenindustrie zur Herstellung von Anilingelb und Anilinroth. Antimonglas wird bei der Raffination des Antimons und zum Färben von Glasflüssen benutzt. Als Medikamente finden Antimonverbindungen gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung.

Arsen.

Geschichtliches. Im Alterthume waren nur die beiden Schwefelverbindungen (das rothe Realgar und das gelbe Auripigment) bekannt und dienten als Malerfarben und mit gelöschtem Kalk gemengt als Enthaarungsmittel. Aristoteles begreift beide Körper unter dem Namen Arsenikon (auch Sandarach). Erst Dioscorides im ersten Jahrhundert nach Chr. Geb. unterscheidet sie und nennt das erste Sandarach, das andere Arsenicon. Bei Plinius heisst dieses Auripigmentum, und jenem hat später Theophrastus Paracelsus den noch jetzt gebräuchlichen Namen Realgar beigelegt. Die giftigen Eigenschaften der löslichen Arsenverbindungen blieben den Alten verborgen, da sie diesen beiden Mineralien nur in geringem Maasse innewohnen.

Der Araber Geber entdeckte, wie gewöhnlich angenommen wird, im achten Jahrhundert die arsenige Säure und nannte sie sublimirten Arsenik. Als weisser Arsenik wurde sie hinfort in ihren charakteristischen Eigenschaften vom gelben und rothen Arsenik (Auripigment und Realgar) unterschieden; doch herrschte über die chemische Natur dieser drei Körper noch lange Unklarheit. Schon Geber war es bekannt, dass Arsenik das Kupfer in ein weisses Metall umwandeln könne. Albertus Magnus erkannte im dreizehnten Jahrhundert die Unbeständigkeit dieser Legirung beim Erhitzen und verstand aus dem weissen, gelben und rothen Arsenik das Metall Arsen durch Schmelzung herzustellen, dessen Eigenschaften allerdings erst später bekannt wurden. Nach Berthelot (Ann. chem. phys. **13**, 430) sollen allerdings schon die arsenige Säure und die Gewinnung des Arsens aus seinen Schwefelverbindungen den griechischen Alchemisten des fünften Jahrhunderts nach Chr. Geb. bekannt gewesen sein.

Es ist anzunehmen, dass bereits im fünfzehnten Jahrhundert arsenige Säure hüttenmännisch aus den Kiesen gewonnen wurde, wenigstens deutet darauf die Bezeichnung des weissen Arseniks als Hüttenrauch durch Basilius Valentinus hin. Die Herstellung des Arsens durch Sublimation lehrten in der ersten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts J. F. Henckel und G. Brandt, und seit dieser Zeit wurde die Natur des Arsens und seiner Verbindungen durch eine Reihe von Gelehrten erforscht.

Eigenschaften. Arsen (As, AG. 74,90) hat eine stahlgraue Farbe, ist auf frischen Bruchflächen stark metallglänzend und hat ein blätterig krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt isomorph mit dem Antimon in spitzen Rhomboëdern. Das Metall hat eine Härte von 3,5 und ist dabei spröde; sein Volumgewicht beträgt 5,727. Ausser diesem krystallinischen Arsen soll es nach A. Geuther noch drei amorphe Modifikationen geben (zwei schwarze und eine gelbe), welche beim Erhitzen in jenes übergehen (Lieb. Ann. **1887**, 208). Unter gewöhnlichem Druck verflüchtigt sich das Arsen, ohne vorher zu schmelzen, zu citronengelbem, nach Knoblauch riechendem Dampfe; Landolt und später Mallet haben indessen gezeigt, dass das Metall unter hohem Drucke — in zugeschmolzenen Glasröhren — vollkommen flüssig wird, wobei es eine wesentlich grössere Kohäsion erhält, als das durch Sublimation gewonnene, und sich sogar unter dem Hammer etwas ausbreiten

lässt, bevor es bricht. Der Schmelzpunkt des Arsens soll über dem des Antimons liegen; nach Conechy sublimirt es bei 450° C. Im chemischen Verhalten steht das Arsen und seine Verbindungen zwischen dem Phosphor und dem Antimon.

In trockener Luft, selbst bei 80° C. bleibt das Arsen unverändert; in feuchter Luft dagegen läuft es schnell dunkel an und geht allmählig in arsenige Säure über. Wenn es in feinvertheiltem Zustande mit lufthaltigem Wasser übergossen wird, geht dieser Process sogar unter starker Erhitzung (bis zur Entzündung) vor sich. Bei Erhitzen an der Luft verbrennt es leicht zu arseniger Säure; oft geschieht dies unter Feuererscheinung, immer aber ist bei der Verflüchtigung des Metalls ein knoblauchartiger Geruch wahrzunehmen, das ein Hauptkennzeichen für Arsen ist. Man kennt zwei Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff: arsenige Säure (As_2O_3) und Arsensäure (As_2O_5). Beide bilden sich beim Lösen in Salpetersäure, Königswasser oder koncentrirter Schwefelsäure, bei letzterer unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salzsäure wirkt auf das Metall bei Luftabschluss gar nicht ein, sonst bildet sich nur wenig Arsenchlorid. Auch schmelzende Alkalien oxydiren das Arsen, und zwar bildet sich bei Anwendung von Aetzalkalien arsenigsaures, mit Salpeter dagegen arsensaures Alkali; ebenso mit chlorsaurem Kali. Mit letzterem Körper in Pulverform gemengt, erfolgt durch heftigen Schlag die Verbindung unter Explosion.

Das Anhydrid der arsenigen Säure (As_2O_3) bildet bei niedriger Temperatur sublimirt ein krystallinisches Pulver, bei Sublimation in höherer Temperatur entsteht eine amorphe Modifikation, Arsenglas, welches weiss, durchscheinend, geruchlos und von süsslichem Geschmacke ist. Es schmilzt leicht und sublimirt bei etwa 200° C., während das krystallinische ohne zu schmelzen sich verflüchtigt, wenn es nicht unter Anwendung von Druck vorher in das amorphe übergeführt wird. Beim Liegen geht das amorphe Arsenglas allmählig von aussen nach innen in das krystallinische über und wird dabei undurchsichtig, porcellanartig. In Wasser ist die arsenige Säure schwer auflöslich; die Lösung hat einen metallischen Geschmack. In Salzsäure löst sie sich reichlich. Von Kohle wird sie leicht zu Arsen reducirt. Alle löslichen Verbindungen des Arsens wirken giftig; die arsenige Säure speciell ist eins der stärksten Metallgifte.

Das Anhydrid der Arsensäure (As_2O_5), sowie diese selbst (H_3AsO_4) entsteht aus der arsenigen Säure nur durch Einwirkung starker Oxydationsmittel wie Chlor, Salpetersäure etc. Diese ist leicht löslich in Wasser und weit weniger giftig als die arsenige Säure. Durch Verlust von Wasser sollen aus der trihydrischen Arsensäure analog den entsprechenden Phosphorsäuren die wenig beständige Pyroarsensäure und Metaarsensäure hervorgehen.

Das Arsen bildet drei Sulfide. Das Monosulfid (AsS) findet sich in der Natur als Realgar, ein Mineral von schön rother Farbe; das Trisulfid (As_2S_3) als gelbes Auripigment (Operment, Rauschgelb). Beide werden auch künstlich als rothes und gelbes Arsenglas des Handels hergestellt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung der arsenigen Säure und auch der Arsensäure fällt Arsentrisulfid, in letzterem Falle gemengt mit Schwefel nieder. Arsenpentasulfid (As_2S_5) erhält man durch Zersetzen einer Lösung von Natriumsulfarseniat (Na_3AsS_4) durch Säure. Alle drei Verbindungen sind schmelzbar und flüchtig. Sie verbrennen zu schwefliger Säure und arseniger Säure und lösen sich in Schwefelalkalien, mit denen sie Schwefelsalze bilden.

Durch Verbrennen mit Chlor oder durch Erhitzen von arseniger Säure mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Arsenchlorid ($AsCl_3$), eine farblose Flüssigkeit, welche sich leicht destilliren lässt. Beim Auflösen einer Arsenlegirung, oder wenn Wasserstoff in einer Flüssigkeit entwickelt wird, die Arsen enthält, bildet sich Arsenwasserstoff (AsH_3), ein farbloses, sehr giftiges Gas. Schon in schwacher Glühhitze zersetzt es sich, wobei das Arsen (z. B. in Röhren) sich auf der kälteren Glasfläche als glänzender Spiegel niederschlägt. Es ist dies eine sehr wichtige Reaktion zur qualitativen Bestimmung von Arsen, und dieser Metallspiegel dient gegenwärtig, um das Arsen bei Vergiftungen nachzuweisen.

Mit vielen Metallen geht das Arsen leicht Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung ein, welche mehr den Charakter von Arsenmetallen (nach Analogie von Schwefelmetallen) als von Legirungen tragen (vrgl. Legirungen).

Erze und Vorkommen derselben. Obgleich das Arsen und seine Verbindungen weit verbreitet in der Natur vorkommen, lohnen doch nur wenige Lagerstätten ihre Gewinnung. Das gediegene Arsen findet sich selten auf Gängen im

krystallinischen Gebirge und auch im Uebergangsgebirge, meist in Begleitung der eigentlichen Arsenerze, so im Harz, im böhmisch-sächsischen Erzgebirge, Banat, Elsass, in Siebenbürgen, zu Allemont in Frankreich, Kongsberg in Schweden, und besonders reichlich zu Zimeoff in Sibirien, Borneo u. s. w. Die Schwefelverbindungen des Arsens finden sich selten auf Gängen im Dolomit, Kalkstein und Gyps, reichlicher, namentlich Auripigment, auf Lagern in jüngeren Gebirgsbildungen im Thon, z. B. zu Tajoba in Ungarn, Serbien, Natolien, in der Walachei etc.

Zu den eigentlichen Arsenerzen sind folgende zu zählen: Gediegenes Arsen (Scherbenkobalt), rhomboëdrisch krystallisirend, meist in feinkörnigen bis dichten Aggregaten von kugeliger Gestalt und krummschaliger Struktur. Das Mineral hält häufig Antimon, Nickel und Kobalt, Eisen, sowie geringe Mengen Silber und Gold. Der Antimongehalt steigt im Allemontit (Antimonarsen) bis auf 38 Proc.

Arsenkies (Arsenopyrit, Misspickel) $FeSAs$ ($= FeS_2 + FeAs_2$) mit 46,01 Proc. Arsen, 19,63 Proc. Schwefel und 34,36 Proc. Eisen. Er krystallisirt rhombisch und findet sich auch derb in körnigen und stengligen Aggregaten. Das Mineral ist spröde, von silberweisser Farbe; die Beimengungen sind dieselben wie beim gediegenen Arsen. Das Eisen ist oft bis zu 9 Proc. durch Kobalt ersetzt. Ausser an den genannten Orten häufig in Cornwall, Reichenstein in Schlesien, Mitterberg im Salzburgischen, Wallis, Schladming in Steiermark, Sala in Schweden, Skutterut in Norwegen u. s. w.

Arseneisen oder Löllingit (Arsenikalkies) $FeAs_2$ bis Fe_3As_4 mit 73 bis 63 Proc. Arsen krystallisirt rhombisch, findet sich, meist derb und eingesprengt, aber seltener wie der vorige, besonders zu Lölling in Kärnthen.

Arsenikblüthe (Arsenit) As_2O_3, als sekundäres Erzeugniss mit Arsenverbindungen zusammen vorkommend. Realgar (rothe Arsenblende) AsS und Auripigment (gelbe Arsenblende) As_2S_3, sind von geringer Bedeutung für die hüttenmännische Gewinnung; dagegen liefern ausser den eigentlichen Arsenerzen sehr viele arsenhaltige Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Zinn-, Silber-, Kupfer- und Fahlerze bei der Röstung arsenige Säure als Nebenprodukt. Von den arsenhaltigen Mineralien, welche diesen Erzen in geringerer oder grösserer Masse beigemengt sind, mögen nur genannt werden: Arsennickelglanz ($NiAsS$), Arsennickel ($NiAs$), Weissnickelkies ($NiAs_2$), Speiskobalt ($CoAs_2$), Arsensilber, Arsenkupfer, Arsen- und Arsenantimonfahlerz, Arsensilberblende (Ag_3AsS_3) u. s. w. Fast alle Schwefelkiese sind arsenhaltig, auch häufig der natürliche Schwefel, bei deren Verarbeitung das Arsen als schwer zu beseitigende Verunreinigung in die Produkte der chemischen Industrie übergeht.

Arsenproben. 1. Trocken-Proben. Die eigentlichen Dokimastischen Proben haben den Zweck, zu ermitteln, wie viel Arsen, arsenige Säure oder Arsenglas aus einem Erze oder aus einer bestimmten Erzgattirung gewonnen werden können; zugleich sollen sie ermöglichen, die Qualität des Produktes (bei den Gläsern besonders bezüglich der Farbe) zu beurtheilen. Sie ahmen dementsprechend als Sublimirproben die hüttenmännischen Gewinnungsmethoden im Kleinen nach. Eine genaue Bestimmung des Arsens in den Erzen und Produkten ist nur durch Gewichts- oder massanalytische Proben möglich.

2. Arsenproben auf nassem Wege. a. Gewichtsanalytisch wird der Arsengehalt nach der Methode von Reich und Richter indirekt aus dem arsensauren Silber gefunden; es kann aber auch direkt als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt werden. Die Probe ist verhältnissmässig einfach bei den Arsenikalien, wird aber bei den Erzen um so komplicirter, je mehr Schwermetalle neben dem Arsen vorhanden sind. Man schmilzt das feingepulverte Probegut mit Soda und Salpeter im Porcellantiegel, nachdem zweckmässig ein Aufschliessen mit koncentrirter, chlorfreier Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne vorhergegangen ist. Aus der Schmelze wird das gebildete arsensaure Alkali mit heissem Wasser ausgelaugt und abfiltrirt. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, kocht zum Austreiben der Kohlensäure und salpetrigen Säure und neutralisirt mittelst Ammoniak mit der grössten Vorsicht, so dass sich Lakmuspapier nur langsam bläut. Erst dann wird Silbernitratlösung in geringem Ueberschusse zugesetzt, und der Niederschlag von rothbraunem Silberarseniat (Ag_3AsO_4) abfiltrirt. Den Silbergehalt desselben bestimmt man durch Abtreiben mit Blei in der Muffel oder durch Titriren nach der Volhard'schen Methode mit Rhodanammonium und berechnet hieraus den Arsengehalt 1 g Ag = 0,2315 g As.

Zur Bestimmung des Arsens als arsensaure Ammoniak-Magnesia dampft man die Schmelze mit Salpetersäure zur Trockne, um die Kieselsäure zu beseitigen, und fällt das Filtrat mit Magnesiamixtur. Durch vorsichtiges Erhitzen wird der Niederschlag in pyroarsensaure Magnesia übergeführt und als solche gewogen. Die vorstehenden Methoden sind einfacher als die Wägung des durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelarsens, obgleich hierzu das Erz durch Digestion mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali aufgeschlossen werden kann.

b. Auf massanalytischem Wege lässt sich sowohl die arsenige Säure wie die Arsensäure direkt bestimmen. Die Titrirung der arsenigen Säure nach Mohr geschieht durch Jod in alkalische Lösung. Sie geht hierbei in Arsensäure über im Sinne der Gleichung:

$$As_2O_3 + J_4 + 2Na_2O = As_2O_5 + 4NaJ.$$

Wenn die Lösung des Probegutes — wie immer nach dem Aufschliessen von Arsenerzen — Arsensäure enthält, muss diese vorher in heisser, saurer Lösung durch schwefligsaure Salze oder durch Einleiten von schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt werden. Hierauf wird mit Natriumcarbonat übersättigt und die stark verdünnte Lösung titrirt. Das Reaktionsende wird durch die Bläuung der zugesetzten Stärkekleisterlösung angezeigt. 1 ccm Zehnteljodlösung zeigt 0,00495 g arsenige Säure an.

Mittels essigsauren (salpetersauren) Uranoxydes, kann nach dem Verfahren von Boedeker, die Arsensäure in essigsaurer, Ammoniaksalze enthaltender Lösung, ähnlich wie die Phosphorsäure titrimetrisch bestimmt werden. Es scheidet sich dabei aus der Lösung eine Verbindung von arsensaurem Uranoxyd-Ammoniak ab. Das Reaktionsende wird durch eine Tüpfelprobe erkannt. Sobald alle Arsensäure aus der Lösung gefällt ist, gibt ein Tropfen derselben mit Ferrocyankaliumlösung auf weissem Porcellan zusammengebracht, eine rothbraune Färbung.

Gewinnung der Arsenikalien.

Bei der Verhüttung der Arsenerze und arsenhaltigen Hüttenprodukte wird metallisches Arsen, arsenige Säure, sowie gelbes und rothes Arsenglas sämmtlich durch Sublimation gewonnen. Zur Herstellung des Arsens dienen nur reichere Erze. Der natürliche Scherbenkobalt wird entweder umsublimirt oder geht als solcher direkt in den Handel. Die Sublimation geschieht in geschlossenen Gefässen, die mit kleinen Vorlagen versehen sind, an deren wärmeren Stellen sich das stark glänzende, stahlgraue Arsen (Fliegenstein) in krystallinischen Lamellen ablagert; an den kälteren Stellen oder aus verdünnteren Gasen kondensirt sich eine allotrope, dunkelgefärbte, pulverförmige Modifikation. Diese dient zum Herstellen der gefärbten Arsengläser. Das rothe Arsenglas (Realgar, Rubinschwefel) lässt sich durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im Verhältniss 1 : 1 herstellen; da es bei dieser Herstellung aber keine schöne Farbe zeigt, gewinnt man es, ohne auf die stöchiometrische Zusammensetzung Rücksicht zu nehmen, durch Sublimation von gemischtem Schwefel- und Arsenkies oder Arsenkies und Schwefel. Die in dichten kompakten Massen gewonnene arsenige Säure heisst weisses Arsenglas, die zu losen Flocken sublimirte Giftmehl. Das gelbe Arsenglas (Auripigment) entspricht durchaus nicht dem natürlich vorkommenden (As_2S_3) mit 61 Proc. Arsen auf 39 Proc. Schwefel, sondern ist ein durch wenige Procente Schwefelarsen gelb gefärbtes weisses Arsenglas. Es wird durch Sublimation des letzteren mit Schwefel gewonnen.

1. Gewinnung von metallischem Arsen. Früher wurde das Arsen auch durch Reduktion der arsenigen Säure hergestellt:

gegenwärtig sublimirt man es nur noch direkt aus Erzen (hauptsächlich Arsenkies und Arsenikalkies), wodurch ein schöneres Produkt gewonnen wird. Bei der Erhitzung des ersteren sublimirt anfangs etwas Schwefelarsen, dann wie bei letzterem nur Arsen. Die Erhitzung geschieht in geschlossenen, halbglasirten Thonröhren oder Thonkrügen, welche in zwei Reihen übereinander in einem Galeerenofen liegen. Jeder Krug ist mit einer Vorlage versehen; zum Auffangen des Fliegensteins aber dient ein zusammengerolltes Eisenblech, welches sowohl in die Vorlage, wie in den Krug hineinragt und gut mit letzterem luttirt ist. Man wartet entweder mit dem Anstücken der Vorlage, bis die Verflüchtigung von Schwefelarsen aufgehört hat und sich Dämpfe von Arsen zeigen, oder man gibt gleich zu Anfang noch eine zweite Vorlage zum Auffangen des ersteren. An dem bald warm werdenden Blech setzt sich das krystallinische Arsen in bester Qualität an und wird durch leichtes Biegen des Bleches abgelöst. Es ist direkt Handelswaare. An den kälteren Stellen der Vorlage schlägt sich amorphes Arsen in Pulverform nieder.

In Freiberg (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. Bd. **18**, 189) verwendet man zur Gewinnung des Fliegensteins die reicheren durchschnittlich 35 Proc. Arsen (auch viel Scherbenkobalt) enthaltenden Arsenkiese. In den Galeerenöfen liegen 24 Thonröhren in zwei Reihen übereinander. Von dem graupenförmigen Erz werden Chargen von 350 kg für jeden Ofen gegeben und bei zehn- bis zwölfstündigem Erhitzen etwa 20 Proc. krystallinisches Arsen am Eisenblech und 3,5 Proc. als Schwefelarsen in der zweiten thönernen Vorlage ausgebracht. Die Röhren werden erst nach dem Erkalten gezogen. Die silberhaltigen Rückstände mit etwa 3 Proc. Arsen wandern in den Schachtofen zum Bleierzschmelzen.

2. **Gewinnung der arsenigen Säure.** Die arsenige Säure wird seltener aus eigentlichen Erzen und dann aus den ärmeren oder den wegen ihres Bleigehaltes zur Fabrikation von Arsenmetall oder Rothglas ungeeigneten gewonnen. Das hauptsächliche Rohmaterial zu ihrer Herstellung ist der Flugstaub der Röstöfen, in welchen arsenhaltige Zinn-, Blei-, Silber-, Nickelerze etc. abgeröstet werden. Derselbe besteht aus arseniger Säure, vermengt mit Russ und den Oxyden, Sulfureten und Sulfaten aller im Erz enthaltenen Metalle. Der Flugstaub der Schmelzöfen ist zu arm und geht in den Schmelzprocess zurück. Das gleiche ist der Fall mit dem in den Kanälen nächst den Röstöfen abgelagerten Flugstaub, welcher Arsensäure und arsensaure Salze, dagegen wenig arsenige Säure enthält.

Nur da, wo die arsenige Säure als Nebenprodukt gewonnen wird, z. B. beim Rösten arsenhaltiger Zinnerze in Altenberg und Cornwall, sind gewöhnliche Flammöfen mit direkter Feuerung im Gebrauch; meist ist Fürsorge getroffen, dass bei den Arbeiten auf dem Herde: Beschicken, Krählen, Wenden, Ausziehen, Schüren, die Kondensationskammer (Giftkammer) durch einen Schieber vom Herde abgeschlossen wird und die Gase derweil einen Nebenzug, den sogenannten verlorenen Fuchs, passiren, um die Verunreinigung des Giftmehls durch Erzstaub und Russ zu verhindern. Letzterer ist am meisten zu scheuen, weil der Kohlenstoff beim Umsublimiren arsenige

Säure zu Arsen reducirt und das Produkt grau färbt. Am besten entgeht man dieser Unannehmlichkeit bei Flammöfen, wenn sie mit Gasfeuerung versehen sind. Für die eigentlichen Arsenerze wendet man am zweckmässigsten Muffelöfen an, bei denen die Flamme, wie bei dem zu Reichenstein in Oberschlesien gebrauchten Ofen, in Kanälen unter der Herdsohle cirkulirt. Weil die arsenige Säure ein so starkes Gift ist, müssen die Kondensationskammern möglichst gross angelegt werden. Die frühere Gepflogenheit, mehrere Abtheilungen übereinander zu bauen (Giftthürme), hat man wegen der Schwierigkeit der Herstellung und der Ausräumung verlassen und führt statt dessen besser funktionirende lange Kanäle aus, welche mit Scheidewänden versehen sind und die Kondensation durch eine möglichst grosse Oberfläche befördern.

In Freiberg werden nur wenig eigentliche Erze (12 Proc. Arsen; 18 bis 20 Proc. Blei), meist aber Flugstaub aus Schüttöfen, Kilns und Fortschauflungsöfen (bis 75 Proc. As_2O_3) auf arsenige Säure verarbeitet. Man hat dort die Muffelöfen, weil sie das Brennmaterial schlecht ausnutzen, verlassen und sich englischen Flammöfen mit Koksfeuerung zugewandt, deren Herd 14 Fuss lang und 10 Fuss breit ist und auf beiden Seiten je zwei Arbeitsthüren hat. Der Rost liegt 6 Fuss unter der Feuerbrücke und ist bis zum Niveau derselben mit Koks beschüttet. Jeder der beiden vorhandenen Oefen verarbeitet den Tag 4 Chargen zu 900 kg bei einem Verbrauch von 500 bis 600 kg Gaskoks. Jeder Ofen hat eine gesonderte Kondensationsanlage mit einer Kanallänge von 800 Fuss. Während des Röstens muss die Temperatur niedrig gehalten werden, damit sich nur die arsenige Säure verflüchtigt, besonders bei der Verarbeitung der Arsenerze, da bei diesen der verbrennende Schwefel die Hitze ohnehin steigert. Das in diesem Ofen erzeugte Arsenikmehl ist vollständig weiss und frei von Kohlenstaub und Asche; zum grossen Theil wird es direkt in den Handel gebracht; der Rest auf weisses Arsenglas verarbeitet. Das aus dem Flugstaub gewonnene Mehl gibt schon bei der ersten Raffination ein reines Glas; das von den Erzen herrührende liefert ein Rohglas, welches nochmals umsublimirt werden muss.

Die Raffination des krystallinischen Giftmehls und seine Sublimation zu amorphem weissen Arsenglase wird in Kesseln aus möglichst graphitarmem Roheisen ausgeführt, da ein Graphitgehalt reducirend auf die Säure einwirkt und das Glas dadurch dunkel gefärbt wird. Die Kessel (Fig. 99 u. 100) sind am Rande mit Flanschen *a* versehen und erhalten drei cylindrische Aufsätze *b* (Trommeln), welche mit einem Gemenge von Haaren, Lehm und Blut gut auflutirt werden. Zu oberst kommt ein konischer Hut *c*, von dem aus ein Rohr aus Eisenblech *e* in die Kondensationskammer *f* führt.

Bei der ersten Sublimation ist die Temperatur möglichst niedrig zu halten — die arsenige Säure beginnt schon bei 200° C. zu verdampfen —, damit nur feines, lockeres Mehl sich in den Trommeln absetzt, welches nach dem Erkalten des Apparates herausgenommen wird. Diese Operation heisst das Gröbmachen. Bei der zweiten Sublimation, dem Glasmachen, ist eine höhere Temperatur anzuwenden, bei der das Sublimat in den Trommeln gerade zum Schmelzen

kommt. Die Erhitzung muss aber eine gleichmässige sein, denn ist sie zu niedrig, so erhält man zu viel Arsenikmehl in den Trommeln, ist sie zu hoch, so geht zu viel Mehl in die Kammern über. In der Praxis gilt die Regel, dass gegen die Trommeln gespritztes Wasser an der zweiten unter Zischen, an der dritten dagegen langsam verdampfen soll. Die Beendigung der Sublimation erkennt man daran, dass eine Räumnadel, welche durch eine (sonst geschlossene) Oeffnung im Hute eingeführt wird, nicht mehr weiss beschlägt.

In Freiberg chargirt man die Kessel, deren je fünf ein System bilden und von einem Arbeiter bedient werden, mit 125 bis 150 kg Arsenikmehl, von dem bei einer 8 bis 12 Stunden dauernden Sublimation fast neun Zehntel an Arsenglas gewonnen werden. Die

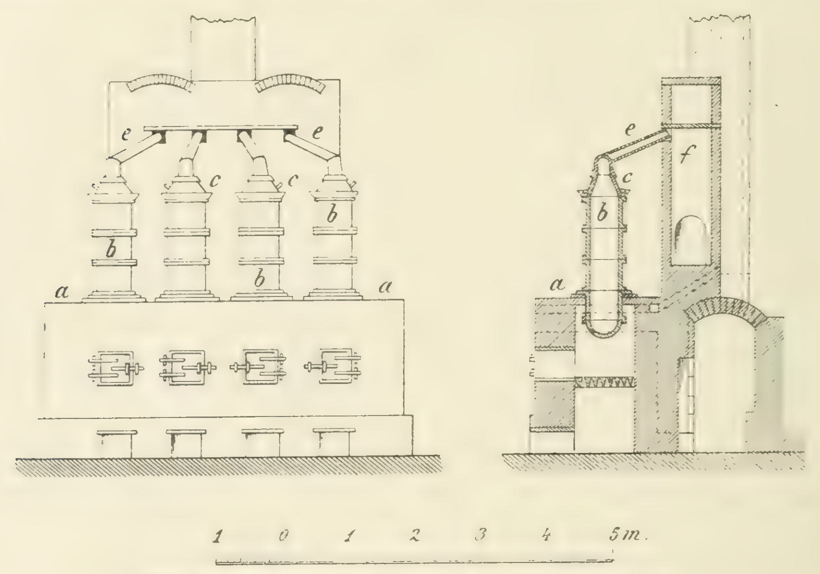


Fig. 99 u. 100. Ofen zur Herstellung des weissen Arsenglases.

Kessel sind 47 cm tief und haben 54 cm Durchmesser. Die drei Trommeln haben zusammen eine Höhe von 94 cm. Trotz der geringen Wandstärke halten die Kessel, von denen 20 im Betriebe sind, bis 150 Chargen aus. Die sämmtlichen Rückstände aus den Röstöfen und den Raffinirkesseln gehen dort zum Erzschmelzen; anderwärts theilt man die letzteren dem Erzrösten zu.

3. **Die Gewinnung des rothen Arsenglases.** Das Erhitzen eines Gemenges von Arsenkies und Schwefel oder Schwefelkies geschieht in geschlossenen, thönernen Röhren, wobei Arsen und Schwefel sublimiren und sich in statu nascendi verbinden. Das Sublimat kondensirt sich in anluttirten Blechvorlagen; stellt aber ein ungleichmässiges, häufig streifiges Produkt, Rohglas, dar, welches durch Umschmelzen in eisernen Kesseln raffinirt oder geläutert werden muss.

In Freiberg (Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salw. Bd. **18**, 1890) werden kiesige Schliche derart gattirt, dass sie durchschnittlich 10 bis 15 Proc. Arsen und 30 bis 35 Proc. Schwefel enthalten.

Es sind dort 9 Oefen in Betrieb, deren jeder mit 12 Röhren von 5 Fuss Länge und 8 Zoll Weite versehen ist. Nach Beendigung einer 12 Stunden dauernden Charge wird jedes Rohr im heissen Zustande mit 30 kg trockenen Erzes beschickt, die Vorlage aber erst nach jeder dritten Charge entleert. Ein Ofen verarbeitet im Tage 600 bis 700 kg Erz bei einem Kohlenverbrauch von 400 bis 500 kg. 4 Arbeiter mit achtstündigen Schichten bedienen 6 Oefen. Die Rückstände aus den Thonröhren enthalten nur noch ungefähr 0,5 Proc. Arsen, dagegen 23 bis 24 Proc. Schwefel, zu dessen Ausnutzung sie je nach ihrer Beschaffenheit den Schüttöfen oder den Kilns übergeben werden, um dann zur Gewinnung ihres Silbergehaltes in die Bleischmelzöfen zu wandern.

In den Vorlagen findet sich theils kompaktes Rohglas, teils pulverförmiges Sublimat. Nur das erstere wird der Läuterung unterworfen; das letztere aber von neuem sublimirt. Das Läutern geschieht in eisernen Kesseln mit Stichöffnung, in denen 1500 kg Rohglas 1 bis 2 Stunden lang umgeschmolzen werden. Die sich hierbei bildenden Schlacken, welche die fremden Beimengungen enthalten, werden entfernt und durch Zusatz von Schwefel der gewünschte Farbenton hergestellt. Die Beurtheilung geschieht — wie beim Kupfergarmachen — nach einer Spahnprobe. Nach Beendigung des Läuterungsprocesses wird das fertige Rothglas in Gefässe aus Eisenblech abgestochen, und diese bis zum Erkalten mit Deckeln luftdicht verschlossen. Auf diese Weise erhält man ein vollständig homogenes Glas mit ungefähr 75 Proc. Arsen und 25 Proc. Schwefel, während der natürliche Realgar 70 Proc. Arsen auf 30 Proc. Schwefel enthält. — Die Läuterschlacken werden auf weisses Arsenmehl verarbeitet.

Das vom Reinigen der Schwefelsäure herrührende Schwefelarsen hat man ebenfalls auf Rothglas zu verarbeiten gesucht, doch ist das Verfahren theuer und umständlich. Zunächst muss der Niederschlag vollkommen ausgesüsst und darauf das feinpulverige Schwefelarsen — damit es sich zu Glas sublimiren lässt — in eisernen Retorten unter Gasdruck zusammengeschmolzen werden. Das hieraus gewonnene Glas ist unansehnlich, da es durch organische — aus der Schwefelsäure stammende — Stoffe dunkel gefärbt ist. Man zieht deshalb vor, dieses Schwefelarsen zur Abröstung in die Kilns zu geben und die in den Flugstaubkammern sich absetzende arsenige Säure weiter zu verarbeiten.

4. **Gewinnung des gelben Arsenglases.** Das Gelbglas als mechanische Mischung von arseniger Säure mit einigen Procenten Arsentrisulfid wird in denselben Apparaten durch Sublimation hergestellt wie das weisse Arsenglas. Es ist nur von untergeordneter Bedeutung.

In Freiberg werden 2 bis 3 kg Schwefel auf den Boden des Destillirkessels gegeben, darüber 125 kg Arsenikmehl geschüttet und darauf die Masse sublimirt. In den Trommeln setzen sich etwa sieben Achtel als Glas, der Rest als Mehl an. Letzteres wird bei neuen Sublimationen wieder zugeschlagen, das Glas dagegen durch Umschmelzen homogen gemacht. Nur in der unteren Trommel findet sich ein gleichartiges Produkt.

Statistisches über das Arsen. Im Deutschen Reiche werden seit 1863 folgende Mengen an Arsenikalien erzeugt:

	Metr. Tonnen	Werth in 1000 Mark		Metr. Tonnen	Werth in 1000 Mark
1863	590	136,8	1877	843	298,4
1864	588	116,0	1878	1230	339,9
1865	729	147,2	1879	1307	341,1
1866	748	172,7	1880	1131	349,9
1867	1001	223.3	1881	1237	384,3
1868	881	182,4	1882	1486	424,8
1869	922	190,1	1883	1290	407,4
1870	906	181,2	1884	1601	469,6
1871	1318	313,7	1885	1824	466,1
1872	862	237,0	1886	1571	427,2
1873	809	238,3	1887	1755	417,0
1874	891	288,8	1888	1931	466,0
1875	967	344,6	1889	1929	506,3
1876	858	330,8	1890	2167	589,0

In anderen Ländern werden nach officiellen Angaben folgende Mengen von Arsenpräparaten gewonnen:

Grossbritannien.

	Engl. Tonnen:
1875	5 062
1880	5 793
1884	7 905
1889	4 758
1890	7 276

Oesterreich.

	Metr. Tonnen:
1880	4,00
1882	1.91
1885 bis 1890	–

Spanien.

	Metr. Tonnen:
1880	62,8
1884	109,0

Ungarn. Arsenkies.

	Metr. Tonnen:
1885	130
1886	60
1887	25

Die Produktion Grossbritanniens hatte 1884 einen Werth von 1 156 820 Mark.

Der Import an Arsenikalien in die Vereinigten Staaten v. N.A. betrug:

	Short tons	Werth in Dollars:
1868	721,1	19 191
1870	283,2	12 643
1875	1163,9	49 430
1880	1358.9	62 207
1885	1684,3	85 782

Der Preis betrug 1885 in Newyork für das engl. Pfd. $2^1/_8$ Cts. oder 0.20 Mark für das Kilogramm. [1 Dollar = 4,20 M.; 2 engl. Pfd. = 907 gr.].

Verwendung. Das metallische Arsen spielt nur eine untergeordnete Rolle: es dient zur Schrotfabrikation, in der Feuerwerkerei, früher auch zur Herstellung von Weisskupfer, welches jetzt durch Neusilber ersetzt ist. Seine Verwendung als Fliegengift (Fliegenstein) ist wegen der damit verbundenen Gefahren ebenso verwerflich, als die der arsenigen Säure zu schönen, aber giftigen grünen Farben. Die arsenige Säure ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung des Arsens, der Arsensäure und des Auripigments; weiter findet sie Verwendung bei der Verhüttung von Nickel und Kobalt, um diese Metalle in die Speise überzuführen, ebenso zum Reinigen des Kobaltglases im Schmelzflusse; in der Kattundruckerei zur Fixirung der Eisen- und Thonerdebeizen; zur Herstellung von Email, zum Graubeizen von Messing und Bronce; ferner als Medikament, zum Konserviren ausgestopfter Thiere u. drgl. Die Arsensäure findet Verwendung bei der Herstellung von Anilinfarben und in der Kattundruckerei. Die Schwefelverbindungen des Arsens werden als Farben, in der Medicin und in der Feuerwerkerei gebraucht; das Auripigment speciell mit gebranntem Kalk als Enthaarungsmittel.

Zinn.

Geschichtliches. Obgleich das Zinn bei den alten Kulturvölkern Asiens und den Aegyptern bereits mehrere tausend Jahre v. Chr. Geb. als Bestandtheil der Bronce Verwendung fand, ist es bis jetzt nicht gelungen, festzustellen, wann es zuerst als selbständiges Metall gewonnen wurde. Die Legirung von Kupfer und Zinn (die Bronce) konnte ganz wohl durch gemeinsames Verschmelzen von oxydischen Kupfer- und Zinnerzen hergestellt werden, wie es mit der Legirung von Kupfer und Zink (dem Messing) thatsächlich im Alterthum und Mittelalter geschehen ist, ohne dass der zweite Bestandtheil als eigenthümliches Metall erkannt worden wäre. Indessen liegt die Annahme nahe, dass die Menschen das nicht schwerer wie Eisen reducirbare Zinn, dessen reine Erze ohne Schwierigkeiten dem Schwemmlande entnommen werden konnten, nicht viel später als die ersten durch den Schmelzprocess aus ihren Erzen abgeschiedenen Metalle kennen gelernt haben.

Das Zinn wird schon früh in der Bibel unter der Beute genannt, welche die Israeliten den Midianitern abnahmen (IV. Buch Mosis 31 v. 22). Bei den Griechen hiess es *κασσίτερος* und Homer thut seiner mehrfach Erwähnung als eines Stoffes, der zur Verzierung von Rüstungen und Waffen diente. Zweifellos wurde das Zinn (im Sanskrit Kastira genannt), in der ältesten Zeit aus Ostindien den alten Kulturvölkern auf dem Land- oder Seewege zugeführt. Bekannt ist, dass in Indien und China bereits 1800 v. Chr. Geb. die Bronceindustrie hochentwickelt war und verzinnte Küchengeräthe und zinnerne Münzen gebraucht wurden. Auch in den Pfahlbauten werden als Reste aus prähistorischer Zeit Nadeln, Knöpfe, Ringe, Gefässe u. drgl. aus Zinn gefunden.

Später erschlossen die Phönicier neue Bezugsquellen im Westen. Nach den Mitteilungen von Herodot (5. Jahrh. v. Chr.) und jüngeren Schriftstellern fand der Hauptimport für die Länder um das mittelländische Meer von den Zinninseln (den Kassiteriden) statt, als welche lange Zeit die Scilly-Inseln gegolten haben. Es ist wohl zweifellos festgestellt, dass diese Inseln höchstens ein Stapelplatz gewesen sind. Die Gewinnung des Zinns erfolgte damals wie noch gegenwärtig in Cornwallis und in der geringen Information der alten Schriftsteller spiegelt sich das Bestreben der Phönicier ab, ihre Handelswege nach Möglichkeit zu verbergen. Diodor erwähnt noch einen anderen Stapelplatz: die Insel Iktis oder Vectis (die jetzige Insel Wight), von wo man das Zinn auf dem Landwege durch Gallien nach Massilia (Marseille) brachte. Ausserdem wurden im Alterthum nach Plinius auf der Pyrenäischen Halbinsel in Lusitania und Galläcia (Portugal und Galicien) Zinnseifen und Zinngruben ausgebeutet.

Plinius unterscheidet zwar das Zinn als plumbum candidum schärfer vom Blei, dem plumbum nigrum, als es früher geschehen war und theilt mit, dass ersteres häufig durch letzteres verfälscht werde, und dass sich das Blei nicht mit Blei, sondern mit Zinn und das Zinn mit einer Zinn-Bleilegirung löthen lasse; die Beschreibung aber, welche er von der Verhüttung der Zinnerze giebt, leidet an Unklarheit. Die Bezeichnung stannum, welche mit dem vierten Jahrhundert n. Chr. speciell für Zinn Eingang fand, leitet sich nicht von dem keltischen Namen Stean

für Zinn ab, sondern bezeichnete in früherer Zeit silberhaltiges Blei und dann weisse weiche Metalllegirungen überhaupt. Bei den Römern war die Anwendung des reinen Zinns eine beschränkte; es wurde hauptsächlich in Verbindung mit anderen Metallen gebraucht: mit viel Kupfer (und Blei) als Bronce (aes), mit wenig Kupfer als weisse Legirung zu Spiegeln und mit Blei zur Verzinnung kupferner Geräthe als Schutz gegen den Grünspahn. Der Glockenguss, eine indische Erfindung, gelangte über Byzanz nach Italien und diente vom sechsten Jahrhundert an christlichen Kultuszwecken. Hierdurch und noch mehr durch die bereits im Mittelalter beginnende Geschützgiesserei erhielt die Zinnindustrie einen bedeutenden Aufschwung.

Im frühen Mittelalter fand in Devonshire eine bedeutende Zinnproduktion statt; mit dem vierzehnten Jahrhundert behauptete Cornwall wieder den Vorrang und hob sich noch mehr im siebenzehnten Jahrhundert mit der Einführung der Steinkohle in den Hüttenbetrieb. Man verschmolz dort anfänglich die Zinnerze in Herdöfen, später in Schachtöfen und wandte seit 1704 die durch Liddal und Moult eingeführten Flammöfen an. Mit dem zwölften Jahrhundert beginnt die böhmische Zinnproduktion in Graupen und seit der zweiten Hälfte des fünfzehnten Jahrhunderts liefert auch Sachsen viel Zinn (Altenberg, Ehrenfriedersdorf). In beiden Ländern blühte diese Industrie während des achtzehnten Jahrhunderts, kam aber — weil nur arme Erze zur Verfügung standen — im gegenwärtigen Jahrhundert immer mehr durch den zunehmenden Export aus Ostindien zum Sinken. Die spanischen Gruben waren schon während des Mittelalters erschöpft.

Bereits im sechzehnten Jahrhundert wurde das erste Zinn aus Malakka nach Amsterdam gebracht. Später schloss man neue Punkte der ausgedehnten Erzlager auf, deren wichtigste auf der Insel Bangka seit 1829 und auf der Insel Billiton seit 1855 jährlich grosse Mengen Zinn auf den europäischen Markt liefern. Seit wenigen Decennien treten dann ausser Peru, Chile und Bolivia auch Australien in den Wettbewerb ein, wo in Queensland, Victoria und New South Wales riesige Lager, theils in Seifen, theils in Gängen erschlossen worden sind.

Im Beginne der Neuzeit kam in Italien und Deutschland zinnernes Tischgeräth allgemein in Gebrauch und erhielt sich darin, bis es — zum Theil erst in diesem Jahrhundert — durch das Porcellan verdrängt wurde. Das Belegen der Glasspiegel mit Zinnfolie wurde im sechzehnten Jahrhundert (wahrscheinlich in Venedig) erfunden. Die Verzinnung des Eisenblechs ist eine böhmische Erfindung aus dem Beginne des siebenzehnten Jahrhunderts. Von da gelangte diese Industrie nach Sachsen und wurde von dem Engländer Yarranton 1670 nach England verpflanzt. Die Produkte der in Deutschland, England und Frankreich blühenden Zinngiesserei wurden von da ab immer mehr durch gepresste, verzinnte Eisenblechwaaren ersetzt.

In der Neuzeit, mit der wachsenden Erkenntniss seiner Eigenschaften, hat das Zinn allmählig eine sehr ausgedehnte Anwendung nicht nur als Metall, sondern auch in seinen Präparaten gefunden. Eine der wichtigsten ist die Einführung des Zinnsalzes in die Färberei, nachdem Cornelius Drebbel im Anfange des siebenzehnten Jahrhunderts entdeckt hatte, dass Zinnsolution mit der Cochenille eine dauerhafte Verbindung (einen Farblack) gebe.

Eigenschaften. Zinn (Sn, A.G. 117,35) ist in reinem Zustande fast silberweiss mit lebhaftem, spiegelndem Glanze. Es schmilzt bei 230° C. und verdampft in der Weissglühhitze. Glanz und Festigkeit des Zinns hängen von der Temperatur beim Giessen ab. Es darf weder so sehr erhitzt sein, dass seine Oberfläche in Regenbogenfarben spielt, noch so kalt, dass sie matt ist. In beiden Fällen, zu heiss oder zu kalt gegossen, büsst das Zinn an seinem Glanze und an seiner Festigkeit ein: im ersteren Falle wird es roth-, im letzteren kaltbrüchig. Bei rascher Abkühlung nach dem Giessen nimmt das sonst sehr weiche Metall etwas grössere Härte an. Von den Verunreinigungen: Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Eisen beeinträchtigen die ersteren mehr die Festigkeit, die letzteren mehr den Glanz des Zinns. Es nimmt leicht krystallinisches Gefüge an und knirscht (schreit) beim Biegen, indem sich die Krystalle an einander reiben. Die Oberfläche des Weissbleches oder des gegossenen Zinns zeigt beim Aetzen mit Zinnchlorid oder mit chlorhaltiger Salzsäure eisblumenartige Zeichnungen. Das Zinn ist dimorph. Aus Lösungen krystallirt es in Gestalten des tetragonalen Systems, beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande in anderen Formen, die jedoch nicht genau festgestellt sind. Durch hohe Kältegrade nimmt das Zinn eine stengelige Struktur an und zerfällt sogar in ein graues, zerreibliches

Pulver; ebenso wird es auf 200° C. erhitzt spröde und lässt sich pulverisiren. Das specifische Gewicht des gegossenen Zinns beträgt 7,291, das des gewalzten 7.3. Beim Reiben mit der Hand entwickelt es einen unangenehmen Geruch und im Munde einen widrigen Geschmack. Der Klang des Metalles ist gering; es ist nur wenig härter als Blei, lässt sich noch mit dem Fingernagel ritzen und nur schwer feilen, weil es die Feile verschmiert. Dabei ist es sehr geschmeidig und kann zu dünnen Blättern (Stanniol, Zinnfolie) ausgeschlagen oder ausgewalzt werden. Bei 100° C. lässt es sich auch zu dünnem und sehr biegsamem Draht ausziehen. Die Festigkeit des reinen Metalls ist gering und beträgt etwa nur 4 kg auf den Quadratmillimeter. Durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. Kupfer gewinnt es aber an Härte und Festigkeit (vrgl. Legirungen).

Das Zinn bleibt an der Luft und im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur lange unverändert; beim Schmelzen überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche aus einem Gemenge von metallischem Zinn und Zinnoxyd besteht und nach und nach in gelblich weisses Zinnoxyd (Zinnasche) übergeht. Bei Weissglut verbrennt es direkt mit weisser Flamme zu Zinnoxyd oder Zinnsäure (SnO_2). Ausserdem bildet das Zinn noch ein Oxydul (SnO; H_2SnO_2), und diesen beiden Sauerstoffverbindungen entsprechen die Chlor- und Schweflungsstufen.

Das Zinn löst sich sehr langsam in kalter, verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür ($SnCl_2$); rascher in heisser, koncentrirter. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nur sehr wenig angegriffen; in koncentrirter löst es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Mit kalter, verdünnter Salpetersäure bildet sich Ammoniak und salpetersaures Zinnoxydul; von koncentrirter Säure wird es lebhaft oxydirt, wobei sich unlösliches, weisses Metazinnsäurehydrat (H_2SnO_3) abscheidet. Königswasser löst das Zinn je nach Umständen zu Chlorür oder Chlorid ($SnCl_4$). Letzteres entsteht beim Erhitzen von Zinn in Chlorgas und bildet eine stark ätzende, rauchende Flüssigkeit. Für die praktischen Zwecke der Färberei stellt man eine Auflösung von Zinnchlorid durch Einleiten von Chlor in eine Chlorürlösung her. Die übrigen in der Färberei und Zeugdruckerei häufiger verwandten Salze sind zinnsaures Natron ($Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$ bezw. $H_2Na_2SnO_4 + 2\,H_2O$), sogenanntes Präparirsalz und Ammoniumzinnchlorid (Pinksalz). Zinnsaures Natron entsteht beim Erhitzen von Zinn mit Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff; es wird aber meist durch Erhitzen von Zinnsäureanhydrid mit salpetersaurem Natron hergestellt.

Manche Salze wie Salmiak, Kochsalz, Weinstein u. s. w. lösen geringe Mengen Zinn, ebenso wird es von organischen Säuren etwas angegriffen.

Einfachschwefelzinn (SnS) erhält man durch Fällung von Zinnchlorürlösungen mit Schwefelwasserstoff oder direkt beim Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel. Zweifachschwefelzinn (SnS_2) entsteht in amorpher Form bei der Fällung der Lösungen von Zinnchlorid oder zinnsauren Alkalien. Zersetzt man aber Zinnchloriddämpfe bei mässiger Hitze durch Schwefelwasserstoff, so erhält man krystallisirtes Zinnsulfid, wegen seiner goldgelben Farbe Mussivgold genannt.

Zinnerze und Vorkommen derselben. Für die Gewinnung des Zinns hat fast nur ein einziges Erz, der Zinnstein, Bedeutung.

Zinnstein oder Kassiterit (SnO_2) mit 78,6 Proc. Zinn und 21,4 Proc. Sauerstoff kommt in tetragonalen Krystallgestalten meist mit Zwillingsbildungen, doch auch derb in festverwachsenen körnigen Aggregaten und eingesprengt bis zu mikroskopisch kleinen Körnern vor. Selten bildet er zartfaserige Aggregate (Holzzinnerz). Farblose Varietäten finden sich in Bolivia; meist ist er gelblichbraun bis pechschwarz (immer mit farblosem Strich) mit Diamant- bis Fettglanz. Häufig ist Eisenoxyd beigemengt, auch Kieselsäure, Manganoxyd und Tantalsäure.

Die Lagerstätten des Zinnsteins finden sich im älteren Gebirge immer an gemengte krystallinische Gesteine (Granit, Felsitporphyr) oder an schieferige (Gneis, Glimmerschiefer etc.) gebunden, und treten als Stöcke von riesiger Mächtigkeit in Verbindung mit Gängen oder als Gänge auf (Bergzinnerz). Wie das Gold ist der Zinnstein (begünstigt durch seine Härte 6 bis 7 und sein spec. Gew. 7) auf sekundäre Lagerstätten im Diluvium (Zinnseifen) gelangt, wo er leicht durch Auswaschen gewonnen werden kann.

Hauptfundstätten des Bergzinnerzes sind das sächsisch-böhmische Erzgebirge und die kimmerische Halbinsel. Bei Zinnwald in Böhmen ist ein Greisenstock von älteren, flötzähnlichen, 0,3 m mächtigen und von jüngeren, schmaleren, senkrechten Gängen durchsetzt. Der Granitstock von Geyer in Sachsen

ist von zahllosen, ¼ bis 4 Zoll mächtigen, zugförmig gruppirten Gängen durchschwärmt, und diese werden auf beiden Seiten von mehrere Zoll breiten Imprägnationen (Zinnzwitter) begleitet, welche auch unabhängig von der Granitmasse durchsetzen, so dass eine stockwerkartige Lagerstätte entsteht. Unter ähnlichen Verhältnissen treten Zinnerze bei Graupen und Schlaggenwald in Böhmen und bei Ehrenfriedersdorf in Sachsen auf; ein beträchtlicherer Abbau findet aber nur noch bei Altenberg statt. Wegen dieses eigenthümlichen Vorkommens muss das ganze Stockwerk abgebaut, und der selten 1 Proc. erreichende Zinngehalt der Erzmassen durch Aufbereitung auf 50 bis 70 proc. Schliche koncentrirt werden, wobei ein Fünftel bis ein Drittel des Metalles verloren geht. Die begleitenden Mineralien sind Quarz, Topas, Glimmer, Flussspath, Apatit, Arsenkies, Antimonglanz, Schwefelkies, Kupferkies, gediegen Wismuth, Wolframit, Molybdänglanz u. s. w. In Cornwallis und Devonshire durchsetzen Kupfererzgänge devonische Schiefer, Granite und Quarzporphyre oder treten am Kontakte des letzteren Eruptivgesteines auf und gehen gelegentlich in grösserer Teufe in Zinnerzgänge über. Auch Stockwerke und lagerförmige Imprägnationen treten auf. Zum Theil von geringer Bedeutung sind die Lager in Schlesien, Gallicien (Spanien), der Bretagne, Schweden, Sibirien, China, Japan, Nordamerika, Südamerika, Algerien und Vorderindien auf der Hochebene von Mevar.

Die sekundären Lagerstätten haben sich fast überall im Anschluss an die primären ausgebildet und sind in Europa längst erschöpft. Von grösster Bedeutung sind sie indessen gegenwärtig in Südost-Asien, wo eine zinnreiche Zone sich vom 20.° nördl. Breite beginnend über die Reiche Birma, Siam, Anam, die Halbinsel Malakka und verschiedene Inseln des ostindischen Archipels, unter denen die wichtigsten Sumatra, Bangka und Billiton sind, bis zum fünften Grad südl. Breite erstreckt. Das Waschzinn der Zinnseifen pflegt reiner zu sein, als das Bergzinn, von dessen metallischen Begleitern es durch den Process seiner Dislokation befreit ist. Dies ist in hervorragendem Grade der Fall bei den vorerwähnten Distrikten, in denen das Erz ausser als Zinnsand (Barilla) auch zuweilen in faseriger Struktur (Holzzinn) gefunden wird. In den letzten Decennien sind bedeutende Funde in Australien, besonders in Tasmanien und Neusüdwales, dann auch in Queensland und Victoria gemacht worden. In diesen Ländern liefern einstweilen die Seifen mehr Zinnerz als die bergmännisch erschlossenen Lager.

Von untergeordneter Bedeutung sind noch der regulär krystallisirende Zinnkies (Stannin), der als eine isomorphe Mischung der Schwefelmetalle von Eisen, Kupfer, Zink und Zinn ($ZnFeCu_4Sn_2S_8$) mit etwa 28 Proc. Zinn aufzufassen ist.

Zinnproben. Die Proben erstrecken sich auf Zinnerze, Schlacken und andere Hüttenprodukte, Zinnlegirungen und Handelszinn. Sie werden auf trockenem und nassem Wege vorgenommen und häufig vereinigt man beide Arten der Untersuchung.

1. Proben auf trockenem Wege. Durch Behandeln der feinen Schliche mit dem Sichertroge kann der Gehalt eines Erzes an Zinnstein annähernd bestimmt werden. Die Probe wird genauer, wenn nach Föhr (Chem. Techn. Ztg. **1887**, 452) die fremden Bestandtheile durch Rösten, Kochen mit Salz- und Flusssäure und Glühen mit Fluorammonium entfernt werden.

Bei der cornischen Zinnprobe werden 30 gr Zinnstein mit Anthracit, Borax und Flussspath in Graphittiegeln reducirend geschmolzen und der Zinnkönig zugleich mit den aus der Schlacke gewonnenen Zinnkörnern gewogen. Die deutsche Zinnprobe wird mit 5 gr Zinnstein in einer Kupfertute vorgenommen. Die Beschickung besteht aus Kohlenstaub, schwarzem Fluss, Boraxglas und Kochsalz. Diese Proben, welche nur mit reinem Zinnerz direkt vorgenommen werden können, geben wegen der leichten Verschlackbarkeit des Zinnoxyds zu niedrige Resultate (die cornische Probe gegen 10 Proc.); sie sind aber doch geeignet, den Betrieb und die Qualität des Zinns zu kontrolliren.

Unreinere Erze, sei es, dass die Beimengungen aus erdigen Bestandtheilen oder aus Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen bestehen, müssen vorher den nämlichen Vorbereitungsarbeiten durch Schlämmen, Rösten, Behandeln mit Säuren unterzogen werden, wie vor der Verhüttung (vrgl. Seite 378).

Bronceprobe. Der üblen Eigenschaft des reducirten Zinns, sich in Körnern in der Schlacke zu vertheilen, begegnet Winkler durch Zusatz einer dem Erzgewicht gleichen Menge von Kupferoxyd. Erz und Flussmittel werden in der Tutte nicht gemischt und anfangs bei Rothglut, später bei Weissglut geschmolzen. Der Kupfergehalt wird bei dem Broncekönig derart in Abzug gebracht, dass man eine gleiche Menge Kupferoxyd für sich allein unter denselben Bedingungen auf Kupfer verschmilzt und den erhaltenen Kupferkönig zurückwägt.

Die Cyankaliumprobe. Den Verlusten durch Verflüchtigung und Verschlackung des Zinns begegnet Levol mit Erfolg, indem er gereinigten Zinnstein mit 20 Proc. Holzkohlenpulver gemengt im Porcellantiegel 30 Minuten stark glüht und nach erfolgter Reduktion des Zinnoxyds Cyankalium zusetzt, worauf sich das Zinn in fünf Minuten zu einem König vereinigt.

Schlacken und andere das Zinn als Silikat enthaltende Substanzen (Email), besonders aber Wolfram haltende Erze werden mit dem zehnfachen Gewicht von Kaliumbisulfat im Platintiegel aufgeschlossen. Aus der Schmelze zieht man, nach Behandlung mit Salzsäure haltendem Wasser, die Wolframsäure mittelst Aetznatronlauge aus, und behandelt den Rückstand (Zinnsäure, Kieselsäure) nach einer der vorerwähnten Zinnproben. Im Falle die Substanz bleihaltig war, muss der Zinnkönig durch Behandlung mit Salpetersäure von Blei befreit und das erhaltene Zinnoxyd geglüht und gewogen werden.

2. Proben auf nassem Wege. Für Zinnlegierungen, auch für Härtlinge (im Wesentlichen Zinn-Eisen), eignet sich nur der nasse Weg. Von massanalytischen Proben sind zahlreiche in Vorschlag gebracht worden. Bei der Titration mit Chamäleon in saurer Lösung nach Löwenthal und Stromeyer wird das Zinn indirekt aus der Menge des Eisenchlorürs ermittelt, welches sich bei Zusatz von Eisenchlorid zur Zinnchlorürlösung bildet: $SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2FeCl_2$. Die Probe gestaltet sich aber selten einfach, weil vorher alle anderen Metalle analytisch abgeschieden werden müssen, welche durch Chamäleon oxydirt werden.

Die Titration mittelst Jod in alkalischer Lösung nach Lenszen eignet sich noch am besten; doch auch hier wirken Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth, Molybdän mehr oder weniger störend. Man löst die Legirung oder das durch Zink aus seiner Lösung gefällte Zinn (auch die das Zinn als Oxydul enthaltenden Substanzen) mittelst Salzsäure im Kohlensäurestrom und stellt zur Beschleunigung der Lösung ein Platinblech hinein. Die Flüssigkeit wird dann zu einer koncentrirten Lösung von Seignettesalz gegossen und mit kohlensaurem Natron übersättigt, wobei keine Trübung eintreten darf. Nach Zusatz von Stärkekleister titrirt man mit Jodlösung. 1 cbcm Zehnteljodlösung zeigt 0,0059 gr Zinn an.

In Legirungen lässt sich das Zinn auch elektrolytisch nach Classen bestimmen.

Betreffs der analytischen Untersuchung von Handelszinn sei auf die Specialliteratur verwiesen: J. f. pr. Ch. Bd. 88, 435; **96**, 240. Z. f. analyt. Ch. Bd. **17**, 64; Bd. **24**, 412. Oster. Z. f. B. u. H. **1878**, 169, 171. Ch. Z. **1881**, 441.

Gewinnung des Zinns.

Allgemeines. Das Zinn wird überwiegend auf trockenem Wege gewonnen; untergeordnet findet auch eine Herstellung des Metalls aus Erzen, Hüttenprodukten und vornehmlich aus Weissblechabfällen auf nassem Wege statt.

Die Gewinnung des Zinns erfolgt durch ein reducirend solvirendes Schmelzen, welches in Schacht- oder Flammöfen vorgenommen wird. Es treten hierbei eigenthümliche Schwierigkeiten nach drei Richtungen hin auf. Zunächst bedarf das Zinn wegen seiner hohen Wärmetönung einer hohen Reduktionstemperatur, wobei zugleich auch sämmtliche fremden Metalle in den Erzen: Eisen, Kupfer, Blei, Wolfram, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Molybdän mehr oder weniger reducirt werden und das Zinn verunreinigen. Es ist deshalb die Vorbereitung der unreinen Zinnerze behufs Befreiung von den natürlichen Begleitern von der grössten Wichtigkeit. Dann ist das geschmolzene Zinn sehr leicht oxydirbar, weshalb es der Einwirkung der Luft und besonders des Gebläsewindes in Schachtöfen entzogen werden muss. Endlich macht die doppelte saure und basische Natur seiner Oxyde das Zinn sehr zur Verschlackung geneigt: als Zinnoxydul verbindet es sich mit der Kieselsäure und als Zinnsäure nicht weniger leicht mit den Basen der Beschickung. Aus diesen

Verbindungen kann es zwar durch kräftige Reduktionswirkung wieder abgeschieden werden, doch nur unter Aufwand von viel Brennmaterial und als ein verunreinigtes Produkt.

Die Zinnerze, in den Urgebirgsgesteinen vorkommend, sind von Natur reich an Kieselsäure. Sie geben deshalb beim Schmelzen eine schwerschmelzige, strengflüssige Schlacke, welche man durch die gewöhnlichen eisenoxydul- oder kalkhaltigen Zuschläge nicht leichtflüssiger machen darf, weil erstere zum Theil mit reducirt werden, letztere zu Verschlackungen von Zinnoxyd Veranlassung geben würden. Die Folge davon ist, dass die zähen Schlacken zahlreiche Körner von metallischem Zinn eingeschlossen halten, welche durch besondere Arbeiten — Aufbereiten oder Umschmelzen — gewonnen werden müssen.

Das Rohzinn wird durch Saigerprocesse und Polen einer Raffination unterworfen. Hierbei lassen sich die Verunreinigungen nur sehr schwer und unter bedeutendem Verluste an Zinn entfernen, was umsomehr auf eine sorgfältige Reinigung der Erze hinweist. Nur bei reineren Seifenzinnerzen und in seltenen Fällen bei Bergzinnerzen — z. B. den im Granit vorkommenden — genügt eine mechanische Aufbereitung; meist muss eine weitere Behandlung durch Rösten und Verwaschen beziehungsweise Ausziehen mit Säuren, oft sogar um Wolfram zu entfernen, ein Schmelzen mit Alkalisalzen hinzutreten.

Auf den sächsischen und böhmischen Zinnhütten und in Ostindien nimmt man das Verschmelzen der Zinnerze in Schachtöfen vor, in England und in Australien dagegen in Flammöfen. In Cornwall fanden früher für Seifenzinnerze 16 Fuss hohe Sumpföfen mit offener Brust Verwendung. Diese sind jetzt verlassen, ebenso wie in Sachsen die Tiegelöfen, in denen Ausscheidungen von Eisensauen nicht zu vermeiden waren. Wo gegenwärtig Schachtöfen gebraucht werden, sind sie verhältnissmässig niedrig gehalten und von solcher Gestalt, dass die Hitze an den Formen — um die Reduktion von Eisenoxydul einzuschränken — nicht zu gross ist. Alle sind als Spuröfen zugestellt, damit die geschmolzenen Massen sofort aus dem Ofeninneren heraustreten und das reducirte Zinn der Einwirkung des Gebläsewindes entzogen ist. Die Separation der Schmelzprodukte erfolgt erst im Vortiegel. Als Brennmaterial bei den Schachtöfen dient Holzkohle, bei den Flammöfen Steinkohle. Letztere verdienen für Zinnerze entschieden den Vorzug, denn hier fällt die Rückoxydation des Zinns durch den Gebläsewind fort, der Process lässt sich leichter überwachen und die Sonderung von Zinn und Schlacke geht bei dem längeren Verweilen im Herde besser vor sich. In Folge dessen sollen nach Zirkel die Verluste im Flammofen sich nur auf 5 Proc. belaufen, während sie im Schachtofen 15 Proc. betragen. Die weitere Mittheilung desselben (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **1861**, 251), die Verhüttung von einer Tonne Zinnerz im Flammofen erfordere $1\,^3/_4$ ts Brennmaterial, im Schachtofen dagegen 3 ts, scheint auf einem Irrthum zu beruhen, zumal an anderer Stelle (B. H. Z. **1889**, 205) für den Schachtofen nur $1\,^1/_2$ ts angegeben werden. Die Erze, welche vielfach durch die Aufbereitung in die Form von feinem Schlich kommen, eignen sich für den Flammofen besser als für den Schachtofen, in welchem sie durch Schlacken der eigenen Arbeit aufgelockert werden müssen, doch soll in Schachtöfen ein

reineres Zinn erzeugt werden, weil die Verunreinigungen sich besser verschlacken.

Gewinnung des Zinns auf trockenem Wege.

1. Die Vorbereitung der Zinnerze. a. Aufbereitung. Zur Aufbereitung werden die Zinnerze in Cornwall fast allgemein gepocht und dann in Schlämmgräben, auf Rundherden und Pfannenherden verwaschen, wie es von Moissenet (B. H. Z. **1859**, 181 ff.) und von Zirkel (Z. f. B. H. u. S. Bd. **9**, 251 ff.) ausführlich beschrieben worden ist. In Australien verfährt man in ähnlicher Weise (B.H.Z. **1873, 1875, 1888, 1889**). Diese Art der Aufbereitung ist gerade für Zinnerze wenig zweckmässig, weil der spröde, mit quarziger Gangart verwachsene Zinnstein beim Verpochen unverhältnissmässig viel feinen Schlamm giebt, der zum grossen Theil verloren geht. Wesentlich besser ist die deutsche, neuerdings auch zu Villeder in der Bretagne eingeführte Art der Aufbereitung, wonach die Zerkleinerung stufenweise durch Steinbrecher, sowie Quetschwalzwerke, zuletzt durch Scheibenmühlen (nach Heberle) erfolgt, und nach jeder Zerkleinerung, und daran anschliessenden sorgfältigen Klassirung, das schmelzwürdige Erz durch Setzmaschinen abgezogen wird. Erst die feinen Schlämme werden zum Schlusse auf Stossherden, Rundherden etc. verarbeitet. Häufig nimmt man, besonders bei Zinnzwittern, vor der Zerkleinerung ein Mürbebrennen in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen vor, lediglich um den mechanischen Zusammenhang der Massen zu lockern.

b. Röstung. Bei unreinen Erzen erreicht man durch die mechanische Aufbereitung zwar eine Koncentration des Zinnsteins, ohne indess die Verunreinigungen genügend entfernen zu können, da viele von ihnen wegen ihres hohen specifischen Gewichtes (Zinnstein 7; Bleiglanz 7,5; Wolframit 7 bis 7,5; Arsenkies 6; Wismuthglanz 6,5) sich in den Schlichen mit anreichern. Man sucht diese Verunreinigungen durch eine Röstung in Flammöfen zu entfernen, wobei man den doppelten Zweck verfolgt, einerseits Arsen und Schwefel zu verflüchtigen und andererseits die beigemengten Metallsulfurete in specifisch leichtere Oxyde überzuführen, welche sich durch nachfolgende Aufbereitung beseitigen lassen. Der Zinnstein selbst bleibt bei der Röstung fast unverändert; auch Wolframit wird nicht angegriffen und kann nur durch chemische Hülfsmittel entfernt werden.

Zum Rösten der kiesigen Zinnerze wendet man gewöhnlich Flammöfen an, welche mit Kammern zur Kondensation der Arsenikdämpfe versehen sind (vrgl. Seite 366). In Cornwall haben diese Oefen z. B. einen horizontalen Herd von 12 bis 15 Fuss Länge und 7 bis 9 Fuss Breite, auf dem Chargen von 500 bis 750 kg, je nach dem Kiesgehalte, in 12 bis 18 Stunden abgeröstet werden. Die Erhitzung steigt allmählig unter wiederholtem Umkrählen bis zu starker Rothglut. Wenn kein weisser Rauch mehr entweicht, zieht man das Röstgut durch eine — bis dahin bedeckte — Oeffnung des Herdes in ein unter demselben befindliches Gewölbe.

Zur Abröstung, besonders von den an Arsen und Schwefel reichen Erzen, werden in Cornwallis rotirende Oefen angewendet. Der Ofen von Oxland besteht aus einem geneigten Cylinder, welcher durch eine

Schnecke, die in ein aufgekeiltes Zahnrad greift, seinen Antrieb erhält. Die Erze werden an der höher gelegenen Seite aufgegeben, die Feuerung liegt vor der anderen Seite des Cylinders. Unter Einwirkung der aufsteigenden Feuergase rösten sich die Erze bei langsamem Vorrücken ab und gelangen am Ende des Cylinders durch einen vertikalen Kanal in einen zur Aufnahme der gerösteten Erze bestimmten Raum.

Brunton's Röstofen mit rotirendem Herd, welchen die Fig. 101 u. 102 in einem Vertikal- und einem Horizontalschnitt zeigen, röstet in 24 Stunden Posten von 2,5 bis 3,5 ts Erz mit einem Steinkohlenaufwand von 0,36 bis 0,50 ts ab, wobei das Erz in kleinen Portionen von 150 kg aufgegeben wird. Bei grossen Produktionen gewährt der Ofen eine bedeutende Ersparniss an Arbeitslöhnen und Brennmaterial. Der schmiedeiserne, mit Blechrippen versteifte Herd *h* ist mit Ziegeln gepflastert und wird von einer vertikalen Welle getragen, auf welche ein grosses Zahnrad *i* aufgekeilt ist. Den Antrieb empfängt er durch ein Rädervorgelege von dem Wasserrade *k*. Die Feuerung liegt bei *l*. Der Raum über dem Herdgewölbe dient zum Trocknen des Erzes, welches durch den Trichter *m* aufgegeben wird. Ein feststehender, schief gerichteter Rechen *n* mit gusseisernen Zähnen besorgt auf dem schwach konischen Herde die Ausbreitung, Durchkrählung und Austragung des Röstgutes, welches je nach der Stellung der Klappe *o* in einen der beiden Kühlräume *p* fällt.

c. Reinigung. Die abgerösteten Erze werden nun, wenn sie rein genug sind, aufbereitet, wobei eine Koncentration bis zu 70 Proc. erfolgt, oder man unterwirft sie vorher einer Behandlung mit Säuren, um einige Verunreinigungen, Eisenoxyd, Kupferoxyd und namentlich Wismuthoxyd auszuziehen.

Zu Altenberg in Sachsen behandelt man die gerösteten wismuthhaltigen Erze nach Plattner's Vorschlag mit verdünnter Salzsäure, wobei ausser dem Wismuthoxyd auch Eisen- und Kupferoxyd ausgezogen werden. Das Röstmehl wird in hölzernen Bottichen in die Säure eingerührt und die Lauge nach einer dreitägigen Einwirkung in einen mit Wasser gefüllten Bottich abgezapft. Hierbei schlägt sich basisches Chlorwismuth nieder, welches nach dem Trocknen mit Kalk und Kohle in Graphittiegeln reducirt wird. Wenn die vom Wismuthniederschlage abdekantirte Flüssigkeit eine genügende Menge Kupfer enthält, kann auch dieses durch Fällen mit Eisen gewonnen werden.

Wolframit, ein häufiger Begleiter der Zinnerze, ist weder durch mechanische Aufbereitung oder durch Röstung, noch durch Säuren, in denen er unlöslich ist, zu entfernen. Beim Schmelzen wird das Wolfram nur zum Theile verschlackt, ein Theil geht in das Zinn über und übt auf dieses wie auch auf die Schlacke die Wirkung aus, sie schwerschmelziger zu machen. Zur Entfernung des Wolframs wendete man auf der Drakewall-Mine in Cornwall anfangs das von Oxland angegebene Verfahren an, die Erze mit Soda zu schmelzen (vrgl. Wolfram) und das wolframsaure Natron auszulaugen. Später wandte man das billigere Glaubersalz an. Dieses wird mit dem Erzschlich und Kohle gemengt, zunächst im Flammofen durch vorsichtiges Erhitzen bei reducirender Flamme zu

Schwefelnatrium reducirt und darauf durch oxydirendes Rösten die Bildung von wolframsaurem Natron bewirkt. Hierbei entsteht auch Eisenoxyd und nicht unbeträchtliche Mengen von zinnsaurem Natron. Nach Beendigung der Operation, welche gegen 6 Stunden dauert, zieht man die noch glühende Masse in eine wassergefüllte Cisterne und reinigt nach der Auslaugung des wolframsauren Natrons das Erz von dem bei der Röstung gebildeten Eisenoxyd durch Schlämmen. Dieser Process erfordert nach Zirkel (Zeitschr. f. Berg-, Hütten-

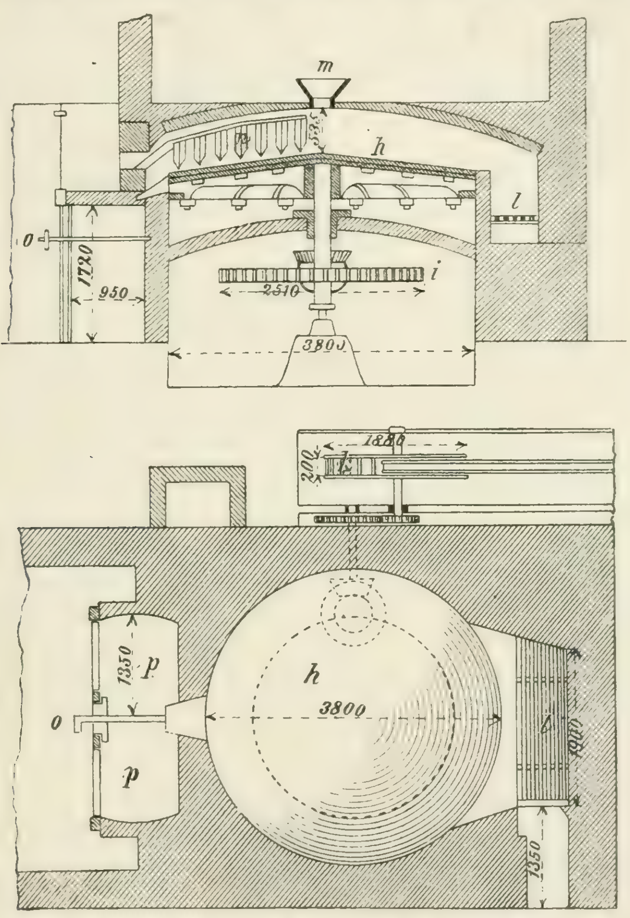


Fig. 101 u. 102. Röstofen für Zinnerze mit rotirendem Herd. Vertikal- und Horizontalschnitt.

u. Salw. Bd. 9, 254) etwa 12,5 Proc. des Erzgewichtes an Glaubersalz und zum Abrösten von 1,8 ts Schlich in 24 Stunden 200 bis 250 kg Kohlen. Da ausserdem das in Wasser lösliche Natriumstannat verloren geht, hat man es an anderen Orten z. B. zu Altenberg vorgezogen, das Zinnerz durch eine sorgfältige Handscheidung vor der Aufbereitung möglichst von Wolframit zu befreien. Zu Schlaggenwalde unterwarf man die Zinnerze nach Michell einer chloriden Röstung, indem man sie unter Zusatz von 5 Proc. Kochsalz

in Chargen von 200 bis 250 kg 8 Stunden lang mit einem Aufwande von 25 Kubikfuss Kohlen in einem Flammofen behandelte und das hierbei gebildete Kupferchlorid und Natriumwolframiat mit Wasser auszog.

2. Gewinnung des Zinns in Schachtöfen. Die Reduktion der Zinnerze wurde auf Bangka von den Eingeborenen ursprünglich in kleinen Gebläseherden vorgenommen. Es erfolgten dabei Schlacken mit viel Zinnkörnern und (bis 15 Proc.) unreducirtem Erz. Dieses primitive Verfahren, nach welchem in uncivilisirten Ländern die Metalle überhaupt gewonnen werden, wurde dort von Chinesen verbessert, indem sie das Erz in einem 4 m langen, 1,5 m breiten und 1,3 m hohen Herde mit einer kesselförmigen Vertiefung, welcher seitlich mit einer stark nach unten gerichteten Düse versehen war, reducirten und Zinn und Schlacken in eine zweite, tiefer liegende, mit der ersten durch ein Auge verbundene Vertiefung fliessen liessen. Die zinnreichen Schlacken wurden noch zweimal nachgeschmolzen. Man gewann in dieser Weise aus 75 bis 76 proc. Erzen 69 bis 70 Proc. des Metalls. In den fünfziger Jahren gingen die Holländer daran, die Oefen cylindrisch zu gestalten, den Wind zu verstärken und Soda und andere Flussmittel anzuwenden, ohne indess bessere Resultate zu erzielen; dagegen gestattet seit 1866 ein von Vlandeeren konstruirter, dreiformiger, prismatischer Ofen mit Ersparung an Brennstoff, Zeit und Arbeit ein um 3 Proc. höheres Ausbringen als die chinesische Methode. Die Formen in der Hinterwand und den beiden Seitenwänden sind so gelegt, dass die Windstrahlen sich nicht treffen. Bei normalem Gange werden alle 15 Minuten 30 bis 32 kg Holzkohlen und 25 kg Erz aufgegeben. Der Ofen ist über das Auge zugestellt. Im Spurtiegel werden die zähen, schwarzen, glasartigen Schlacken von Zeit zu Zeit abgezogen, in Wasser abgeschreckt und zerschlagen. Man setzt sie, nachdem der Ofen 7 bis 8 Nächte auf Erz gegangen ist, nochmals unter Zuschlag von 20 Proc. Kalk durch, wobei dieselbe Menge Kohlen die doppelte Menge Beschickung trägt, wie beim Erzschmelzen. („Jaarboek van het Mijuwesen in Nederlandsch Oost-Indie“. 1 Jaergang, 1 Deel, **1872**, 217 u. 239. Vrgl. B. H. Z. **1873**, 81, 423.)

In Graupen (Böhm. Erzgebirge) verhüttet man, nach Mittheilungen, die dem Verfasser an Ort und Stelle durch den Direktor Schiller gemacht wurden, aus Bolivia importirte Erze neben den eigenen im Gneis vorkommenden. Diese werden der Aufbereitung und je nach ihrer Reinheit einer chemischen Reinigung unterworfen. Beim Aufbereiten der Gangzwitter mit 2 bis 2,5 Proc. Zinn erzielt man nur ein Ausbringen von 60 Proc.

Der Hochofen, von trapezförmigem Querschnitt und nach oben divergirenden Seitenwänden, hat eine Höhe von 2,75 m und ist an der Form 0,25 m, an der Gicht doppelt so weit. Er hat nur eine Form in der Rückwand, ist über die Spur zugestellt und ausser dem Spurtiegel noch mit einem Stichtiegel versehen. Die Schmelzprodukte laufen ohne Unterbrechung in den Spurtiegel ab, wo sie sich unter Kohlenlösche sondern. Alle 24 Stunden werden 1150 kg Erz mit 100 hl Holzkohlen durchgesetzt, und drei Mal am Tage das

Zinn in den Stichtiegel abgelassen, wo es abgeschäumt und dann zu Barren vergossen wird.

Die vom Spurtiegel abgezogenen, in Wasser gelöschten und zerkleinerten Erzschlacken sind noch reich an verschlacktem Zinn und werden in demselben Ofen, anschliessend an die Kampagne des Erzschmelzens, dem Schlackenverändern übergeben. Da die veränderte Schlacke aber noch nicht frei von unreducirtem Zinn ist, folgt noch ein zweites Umschmelzen, das Schlackentreiben. Die Schlacke vom Treiben enthält nur noch mechanisch eingeschlossene Zinnkörner, welche daraus durch Aufbereitung gewonnen werden.

Härtlinge von 20 Proc. Eisengehalt an werden zu zwei Drittel des Zinnpreises an Scheideanstalten abgegeben.

3. **Zinngewinnung in Flammöfen.** Die aufbereiteten Erze werden in Cornwallis in gewöhnlichen Flammöfen oder, wenn sie besonders reich an Schwefel und Arsen sind, in rotirenden Röstöfen von Oxland und Hocking abgeröstet und dann in Flammöfen verschmolzen.

Die älteren Cornwaller Flammöfen hatten einen ovalen Herd von $4^1/_2$ Fuss Länge und $3^1/_4$ Fuss Breite. Das Gewölbe befand sich 2,44 Fuss über der Feuerbrücke und zog sich bis zum Fuchs auf 1,39 Fuss über der Herdsohle herunter. Bei den neueren Oefen (B. H. Z. **1886**, 360; **1889**, 205) (Fig. 103 u. 104) hat der ovale Herd *A* eine Länge von 12 Fuss bei einer Breite von 8 Fuss. Chargen von 2,2 ts 65 bis 70procentigen Erzes mit ein Fünftel seines Gewichtes Anthracitklein gemengt, wird durch die Arbeitsöffnung *B* eingetragen und durch die Oeffnung *C* ausgebreitet. Jeder Ofen hat einen eigenen Schornstein *D*, zu welchem ein diagonaler Fuchs führt. Nachdem die Temperatur 5 Stunden hindurch allmählig gesteigert ist, wird gut durchgekrählt und dies $^3/_4$ Stunden später wiederholt. Sechs Stunden nach der Chargirung sticht man ab und lässt Metall und Schlacke durch den der Arbeitsöffnung gegenüberliegenden Stich *G* in einen mit feuerfestem Thon ausgekleideten Stechherd *E* fliessen. Sobald die Schlacke genügend steif geworden ist, wird sie von der Oberfläche des Zinns abgezogen und dieses abgeschäumt und zu Blöcken vergossen. Die auf der Herdsohle zurückbleibende strengflüssige Schlacke, welche viele Zinnkörner mechanisch eingeschlossen enthält, zieht man der Feuerbrücke gegenüber durch die Oeffnung *C* aus und legt sie — ebenso wie die Schlacke vom Stechherde — für die weitere Behandlung zurück.

In Australien, wo ebenfalls Flammöfen zur Zinngewinnung benutzt werden, ist das Verfahren ein ganz ähnliches.

Die Verunreinigungen steigern den Schmelzpunkt des Zinns, und geringe Mengen derselben erhöhen seine Härte, grössere dagegen machen es spröde und beeinträchtigen auch seine Farbe und seinen Glanz. Am nachtheiligsten erweisen sich: Wismuth, Antimon, Arsen und Schwefel, ferner Zinnoxydul, welches von dem überhitzten Metall leicht aufgenommen wird; weniger schädlich sind Eisen und Blei. Die Produkte des Schachtofenschmelzens und des Saigerns hatten zu Schlaggenwald nach A. Löwe (Jahrbuch d. k. k. Bergakademie **13**. 63) folgende Zusammensetzung:

	Rohzinn aus Erzen		Rohzinn aus Schlacken und Ofenbruch
Zinn	95,339	94,924	94,539
Kupfer	2,726	3,648	2,553
Eisen	0,684	0,762	1,965
Wolfram	—	—	—
Arsen	Sp.	Sp.	Sp.
Schwefel	Sp.	Sp.	0,130

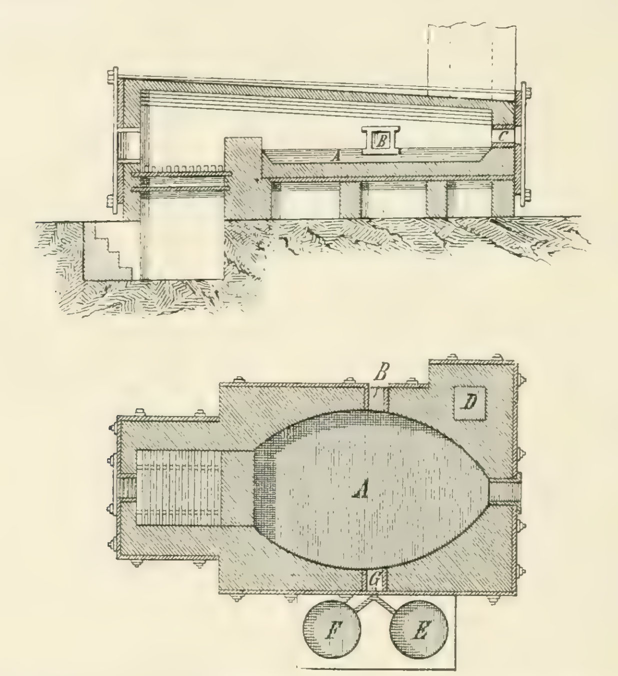


Fig. 103 u. 104. Cornwaller Flammofen zur Gewinnung und Raffination von Zinn. Längenschnitt und Horizontalschnitt.

Legirung vom Boden des Abstichtiegels	
Zinn	92,56
Kupfer . . .	3,06
Eisen . . .	3,98
Wolfram . .	Sp.
Arsen . . .	0,15
Schwefel . .	0,25

Rückstand vom Saigern	
Zinn	59,09
Eisen	9,24
Wolfram	3,35
Kupfer	11,80
Quarz u. Schlacke	8,47
Mechan. beigemengte Kohle u. mit den Metallen verb. Sauerstoff	8,05

4. Raffination des Rohzinns und Verarbeitung der Abfallprodukte. Das durch Verschmelzen der Zinnerze in Schacht- oder Flammöfen erhaltene Rohzinn muss meistens, um die zu seiner Verwendung nöthige Reinheit zu erlangen, einer Raffination unterworfen werden. Diese besteht nach deutschem Verfahren lediglich in einer Saigerung; nach englischem tritt noch Polen hinzu.

Bei dem in Sachsen und Böhmen angewandten Saigerverfahren dem sog. Pauschen, schöpft man das Zinn sogleich nach dem Abstechen mit Löffeln aus dem Spurtiegel und giesst es über den Pauschherd, eine schwach geneigte gusseiserne Platte (1,1 m lang, 0,7 m breit) aus, welche mit Thon überzogen ist und stets mit glühenden Kohlen bedeckt gehalten wird. Das herablaufende reinere Zinn sammelt sich in einem mit glühenden Kohlen gefüllten Tiegel an und lässt die strengflüssigeren Verunreinigungen auf der Platte zwischen den Kohlen zurück. Das Aufgiessen des Zinns wiederholt man so oft, bis es nichts mehr hinterlässt; dann werden die Kohlen mit hölzernen Hämmern geklopft, wobei noch etwas Zinn ausfliesst. Wenn das gereinigte Zinn sich auf die richtige Temperatur abgekühlt hat, giesst man es in gusseiserne Formen zu Blöcken, Platten oder Stängelchen; auch stellt man durch Ausgiessen auf eine ebene, glatte Kupferunterlage dünne Platten (bis 0,2 m breit und 0,5 m lang) her, Ballen- oder Rollenzinn, welche nach dem Erkalten abgezogen und zusammengerollt werden.

In Cornwall wird die Raffination des Zinns am Ende der Woche in den Erzschmelzöfen vorgenommen (vrgl. Fig. 103 u. 104). (B.H.Z. **1889**, 205.) Man setzt auf den Herd des hinlänglich abgekühlten Ofens gegen 6 ts Zinnblöcke vom Erzschmelzen und lässt das bei allmählig gesteigerter Hitze absaigernde Zinn durch den Stich G in einen neben dem Stechherde E liegenden Kessel F fliessen. Es wird so viel Zinn nachgesetzt, bis die Kesselfüllung etwa 7 ts beträgt. Die im Herde zurückbleibenden strengflüssigen Legirungen geben dann bei stärkerem Erhitzen eine weitere Menge durch Eisen, Arsen, Wolfram, Schwefel etc. verunreinigtes Zinn. Dieses lässt man in den Stechherd ab und vergiesst es zu Blöcken, welche später wieder der Saigerung unterworfen werden. Das Zinn im Kessel F wird mittels grüner Holzstangen gepolt und dabei durch eine besondere Feuerung flüssig erhalten. Durch die lebhafte Gasentwicklung geräth das Zinn in sprudelnde Bewegung, wobei durch allmählige Oxydation die verunreinigenden Metalle sich mit viel Zinnoxyd an der Oberfläche als Krätzen (Poldreck) sammeln. Man unterscheidet ordinäres (common) und feines Zinn (refined tin). Will man letzteres herstellen, so wird das Polen mehrere Stunden lang fortgesetzt, bis man das Giessen in Blöcke von 4 Centnern oder in Platten von 84 Pfund oder Mulden von 56 und 28 Pfund (auch kleine Barren von 100 gr) Gewicht vornimmt. Beabsichtigt man nur die geringere Qualität zu erzeugen, so polt man kürzere Zeit und giebt den Poldreck wieder in den Ofen aus dem während des Ausschöpfens noch Zinn in den Kessel abfliesst.

Eine andere Art der Raffination ist der Tossingprocess, bei dem die innige Berührung des Metalls mit dem Sauerstoff dadurch erzielt wird, dass aus einer hochgehaltenen Kelle fortwährend eingeschöpftes Zinn in dünnem Strahle in den Kessel fällt.

Wenn das Zinn Wolfram enthält, welches durch Polen nicht entfernt werden kann, setzt man in Australien etwas Soda beim Raffiniren zu.

Das gereinigte Zinn lässt man einige Zeit sich abkühlen, wobei es sich nach dem specifischen Gewichte in Schichten verschiedener

Reinheit sondert. Das oberste Zinn ist am reinsten. Blöcke aus demselben werden auf die Temperatur (200 ° C.) erhitzt (wo das Metall spröde wird) und dann durch Zerschlagen mit Hämmern oder indem man sie aus grösserer Höhe auf Steinplatten fallen lässt, zu Körnern zerschellt (grain tin). Diese dienen besonders zur Herstellung der in der Färberei benutzten Zinnpräparate.

Verschiedene Sorten Zinnraffinad zeigten folgende Zusammensetzung:

	Schlaggenwalder Rollenzinn nach Löwe	Schlaggenwalder Feinzinn nach Löwe	Englisches Zinn nach Berthier
Zinn	98,66	99,594	98,64
Kupfer	1,36	0,406	0,16
Eisen	0,06	Sp.	Sp.
Arsen	Sp.	Sp.	—
Blei	—	—	0,20

Bankazinn aus verschiedenen Distrikten
nach Dr. C. L. Vlandeeren
(Jahrb. d. Bergw. im Niederländischen Ostindien, Jahrg. 4, Th. 1.)

	Djebaes	Blinjoe	Soengeiliat
Eisen	0,0087	0,0175	0,0060
Schwefel	0,0099	0,0030	0,0040
Blei	Sp.	—	—
Kohle	Sp.	Sp.	Sp.

	Pangkalpinang	Merawang	Soengeislan
Eisen	0,0060	0,0070	0,0196
Schwefel	0,0027	0,0090	0,0029
Blei	—	—	—
Kohle	Sp.	Sp.	Sp.

Gewinnung des Zinns auf nassem Wege.

Die Gewinnung von Zinn aus dem Erz (Zinnstein) auf nassem Wege, wozu derselbe durch Schmelzen mit Alkalien aufgeschlossen werden muss, ist wohl nur im Anschluss an die Reinigung der Zinnerze von Wolframit (vrgl. Seite 379) praktisch ausgeführt worden. Das Zinn kann aus den Lösungen, in denen es als Natriumstanat enthalten ist, auf elektrischem Wege oder durch Fällen mit Zinkschnitzeln (Eisen reducirt Zinnsäure nicht) abgeschieden werden. Man erhält es dabei als Pulver oder bei der Elektrolyse auch in Form von spiessigen Krystallen, welche wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nicht für sich, sondern nur durch Untertauchen in flüssiges Zinn zusammengeschmolzen werden können.

Auf nassem Wege ist die Reinigung des Zinns sehr wohl zu bewirken. Der englische Metallurge Phillips granulirte ein stark mit Wolfram, Arsen und Blei verunreinigtes Zinn und behandelte die Granalien mit Salzsäure, wobei Wolfram zurückblieb, in Lösung gegangenes Blei mit etwas Schwefelsäure entfernt und Arsen nebst Antimon mittels Zinn gefällt wurden. Man erhält auf diese Weise sehr reines Zinn. — Ebenso lässt sich unreines Zinn mit Erfolg der elektrolytischen Raffination unterwerfen, wie der Verfasser durch eingehende Versuche festgestellt hat (vrgl. Elektrolyse).

Die grösste Menge des Zinns wird zur Verzinnung von Eisenblechen (Weissblech) verwandt. England allein producirt davon über 400 000 ts im Jahre, und da der Zinnüberzug im Durchschnitt 5 Proc. des Gewichtes beträgt, so werden dort in dieser Fabrikation gegen 20 000 ts Zinn verbraucht. Zur Wiedergewinnung des Zinns von den Weissblechabfällen und zur Nutzbarmachung des Eisens sind zahlreiche Methoden angegeben worden.

Es ist versucht worden, das Zinn mechanisch durch Abschmelzen von den Blechschnitzeln zu trennen. Thomson schlägt z. B. vor, dieselben in reducirenden Gasen oder in Flüssigkeiten über den Schmelzpunkt des Zinns zu erhitzen, wobei dieses abläuft; allein der Zweck kann hierbei nur unvollkommen erreicht werden, da die Blechabfälle für die Verwendung im Eisenhüttenwesen auf diese Weise nicht genügend zu entzinnen sind.

Bessere Resultate erreicht man auf chemischem Wege, wobei theils metallisches Zinn, theils Zinnsalze gewonnen werden. Nach einem zu Uetikon am Zürichersee ausgeübten Verfahren lässt man trockenes Chlorgas auf die in einem Cylinder eingeschlossenen Weissblechabfälle einwirken, wobei sich das Zinn zu rauchendem Zinntetrachlorid auflöst. Lambotte wendet verdünntes Chlorgas bei einer Temperatur über dem Siedepunkt des Zinntetrachlorids an (D. R. P. 32 517); die Ver. Chem. Fabriken zu Mannheim lassen Salzsäuregas bei 400° C. einwirken und gewinnen so Zinnchlorid (D. R. P. 36 205).

Vielfach wird bei diesen Verfahren zinnsaures Natron hergestellt. Scheurer-Kestner behandeln zu diesem Zwecke die Weissblechabfälle bei 100° C. mit Aetznatronlauge von 20° B. unter Zutritt von Luft; Donath kocht sie mit koncentrirter Natronlauge und Braunstein; Reinecken u. a. wendet Natronlauge, Bleioxyd und Wasserdampf an:

$$Sn + 2NaHO + 2PbO = Na_2SnO_3 + Pb_2 + H_2O.$$

Andere für das Zinn angewandte Lösungsmittel sind Salzsäure (Muir) oder saure Eisenchloridlauge (Schultze). Ersterer fällt das Zinn nach Reinigung der Laugen mittels Zink, letzterer durch Eisen. Auch eine Lauge von Alkalipolysulfid mit Chlorammonium ist benutzt worden (Carez), aus welcher durch Salzsäure Schwefelzinn abgeschieden wird.

Verschiedene Erfinder wenden den elektrischen Strom an, indem die Blechabfälle in leitende Verbindung mit dem positiven Pol gebracht und das in Lösung gegangene Zinn auf einer Metallfläche als negativem Pol in verästelten Krystallen ausgeschieden wird. Gutensohn in London (D. R. P. 12 883) benutzt hierbei als Elektrolyt Salzsäure, Walbridge eine Lösung von Aetznatron und Natronsalpeter, Smith verdünnte Schwefelsäure und Beatson endlich eine siedend heisse Lösung von Aetznatron und Cyankalium (D. **231**, 284 und Engl. Pat. 11 067 v. 1885).

Statistisches über das Zinn. Die Produktion der Erde an Zinn betrug im Jahre 1883 etwa 46 000 engl. Tonnen. Seitdem hat sie sich um ein Fünftel bis ein Viertel vermehrt:

	Zinnproduktion im Jahre 1890 engl. Tonnen
Gross-Britannien	9 602
Bangka	5 164
Billiton	5 600
Straits	27 460
Australien	5 713
Bolivia	1 800
Oesterreich	489
Deutschland	63
Andere Länder . . . ca.	109
	56 000

Unter den europäischen Ländern hat nur England eine bedeutende Zinnproduktion. Trotzdem deckt es seinen eigenen Bedarf bei weitem nicht; es besitzt aber einen ausgedehnten Zinnhandel. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, hat sich die Produktion aus eigenen Erzen in den letzten 25 Jahren fast auf gleicher Höhe gehalten, während der Konsum auf das Doppelte gestiegen ist und der Import gegenwärtig die eigene Erzeugung fast um das Dreifache übersteigt:

Jahr	Produktion Raf. Zinn	Import Blockzinn Barren etc.	Export Unbearbeitetes Zinn aus britischer Erzeugung	Export aus fremder und kolonialer Erzeugung. Blöcke etc.	Verbrauch
1867	8 700	5 430	4 210	1 329	8 591
1870	10 200	4 739	5 085	1 097	8 757
1873	9 972	7 791	5 758	1 443	10 532
1875	9 614	16 788	5 213	4 224	16 965
1880	8 918	19 498	4 419	8 722	15 275
1885	9 331	25 466	4 651	12 081	18 065
1888	9 241	28 050	—	18 586	—
1889	8 912	30 092	—	17 499	—
1890	9 602	27 036	5 132	14 818	16 688

Eine grosse Menge von Zinn wird zum Verzinnen von Eisenblechen verwandt. Diese Industrie hat in Grossbritannien eine ganz bedeutende Entwicklung gewonnen, wofür der Export in diesem Artikel beredtes Zeugniss ablegt; derselbe betrug in englischen Tonnen zu 1015,62 kg:

1867 . . .	87 906 ts	1886 . . .	334 692 ts
1870 . . .	99 851 „	1887 . . .	353 506 „
1875 . . .	138 363 „	1888 . . .	391 361 „
1880 . . .	217 718 „	1889 . . .	430 650 „
1885 . . .	298 386 „	1890 . . .	421 797 „

Auf den Zinnreichthum der australischen Kolonien wurde man erst im Beginn der siebenziger Jahre aufmerksam. Die Verschiffungen aus den australischen Häfen gehen nach England, während das Malakka-Zinn (Straits) von Penang und Singapore theils nach Gross-Britannien, theils nach den Vereinigten Staaten von N.A. ausgeführt wird:

Jahr	Import von Zinn aus den australischen Kolonien in England	Straits von Penang und Singapore		
		nach England	nach Amerika	Im Ganzen
1872	150 ts			
1873	2990 „			
1874	5800 „			
1875	7210 „			
1876	8392 „	—	—	9 521 ts
1877	9093 „	—	—	9 093 „
1878	8650 „	4 000 ts	3 900 ts	7 900 „
1879	7426 „	3 680 „	7 305 „	10 985 „
1880	7800 „	2 900 „	8 760 „	11 660 „
1881	9000 „	5 795 „	5 680 „	11 475 „

Das auf den Inseln Bangka und Billiton im ostindischen Archipel gewonnene Zinn geht ausschliesslich nach Holland. Das erste Bangka-Zinn wurde dort 1829 eingeführt. Die Einfuhr betrug 17 ts (494 Block durchschnittlich zu 35 kg) und hob sich von da an rasch. Das Maximum der Einfuhr entfällt auf das Jahr 1856 mit 7 247 ts (207 055 Block). Die Zinngruben auf der Insel Billiton wurden erst viel später in Betrieb gesetzt. Die Einfuhr von da belief sich 1855 auf 97 ts und überholte bei schnellem Steigen Ende der siebenziger Jahre die von Bangka:

	Zinneinfuhr nach Holland von Bangka	Zinneinfuhr nach Holland von Billiton
1829	17 ts	—
1830	330 „	—
1855	4233 „	97 ts
1856	7 247 „	238 „
1860	5 465 „	284 „
1865	4 554 „	1 065 „
1870	4 672 „	2 858 „
1875	4 425 „	3 968 „
1880	3 638 „	4 735 „

Zur Charakterisirung des bedeutenden Handels, den Holland mit dem in seinen ostindischen Kolonien gewonnenen Zinn betreibt, mögen die Werthe der holländischen Ausfuhr an Zinn nach der „Annuaire Statistik des Pays-Bas“ angegeben werden:

Jahr	Werth der Zinnausfuhr in 1000 holl. Gulden
1847—1856	4029
1857—1866	5036
1867—1876	6613
1877—1886	8624
1887	9942
1888	9203
1889	9126
1890	10498

Deutschland besitzt nur eine geringe, ziemlich gleichbleibende Produktion an Zinn, während der in starker Steigerung begriffene Verbrauch sich fast verdreifacht hat:

Jahr	Produktion	Import	Export	Verbrauch	
				im Ganzen	auf den Kopf der Bevölkerung
	ts	ts	ts	ts	ts
1872	104	4384	1264	3224	0,079
1873	128	3915	1084	2959	0,073
1874	58	5714	1266	3240	0,079
1875	85	5569	1420	4234	0,099
1876	184	4913	987	4110	0,096
1877	88	4359	795	3652	0,086
1878	83	5516	1616	3983	0,093
1879	93	5537	1861	3769	0,088
1880	104	5167	1104	4167	0,092
1881	106	5981	1107	4980	0,110
1882	102	5636	667	5071	0,112
1883	99	6124	405	5818	0,129
1884	96	6511	486	6121	0,135
1885	107	6108	476	5739	0,122
1886	79	6868	479	6468	0,138
1887	66	7176	430	6812	0,145
1888	84	8168	515	7737	0,165
1889	63	9191	317	8937	0,190
1890	64	9013	573	8504	0,172

Von den europäischen Ländern wird in Oesterreich nächst England am meisten Zinn gewonnen:

1880	291 ts	1888	384 ts
1885	365 „	1889	566 „
1866	418 „	1890	497 „
1887	317 „		

Die Ein- und Ausfuhr Oesterreich-Ungarns und Frankreichs weist folgende Beträge auf:

	Oesterreich-Ungarn			Frankreich	
	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1880	1209 ts	43 ts	1880	5486 ts	392 ts
1885	1628 „	38 „	1885	5090 „	438 „
1890	1935 „	81 „	1890	6144 „	921 „

Russland producirt auf einer einzigen Hütte in Finnland nur geringe Mengen von Zinn; fast seinen ganzen Bedarf deckt es durch Einfuhr aus England und Holland. A. v. Köppen gibt bis 1880 folgende Mengen (in metr. Tonnen umgerechnet) an, welche durch officielle Daten ergänzt sind:

	Produktion	Import	Export	Konsum
1860 . . .	—	927	10,2	916,8
1863 . . .	66	813	17	862
1867 . . .	—	818	27,1	790,9
1872 . . .	4,3	1 121	1,5	1 123,8
1877 . . .	2,1	1 597	5,5	1 599,1
1878 . . .	2,7	2 377	—	2 379,7
1879 . . .	2	1 544	—	1 546
1880 . . .	0	1 603	—	1 603
1888 . . .	19,4	2 354	—	2 373,4
1889 . . .	11,8	2 189	—	2 200,8
1890 . . . (11 Monate)	—	2 523	—	2 523

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika treten erst in die Zinnproduktion ein. Obgleich in den Black Hills mächtige Zinnerzlager vorhanden sind, wurde bis 1882 kein Zinnerz gewonnen; auch späterhin finden sich in der officiellen Statistik weder über Zinnerze noch Zinnproduktion Angaben. Die Einfuhr an Zinn bezw. verzinnten Blechen hatte folgende Beträge:

	Blöcke	Platten u. Bleche
1870 . . .	409 Short tons	667 Short tons
1875 . . .	515 „ „	770 „ „
1880 . . .	1 450 „ „	1 649 „ „
1875 . . .	1 197 „ „	25 278 „ „
1888 . . .	1 587 „ „	31 611 „ „

Der Preis des Zinns ist bedeutenden Schwankungen unterworfen. Das Maximum in dem Zeitraume von 1800 bis 1860 stellte sich am Londoner Markte auf 3 753,60 Mark (184 Pfd. Sterl.) und das Minimum auf 1 224 Mark (60 Pfd. Sterl.) für die englische Tonne zu 1 016 kg. (1 Pfd. Sterl. = 20,40 Mark.) Seitdem schwankte der mittlere Jahrespreis in London wie folgt:

1860	1866	1872	1878	1881
2 777,54	1 807,95	3 016,10	1 337,36	1 988,22 Mark.

Der mittlere Werth verschiedener Zinnsorten zeigte 1881 folgende Unterschiede:

Engl. Blockzinn	Bangka-Zinn	Straits	Austral. Zinn
1 988,22	1 958,91	1 892,61	1 892,61

Nach den Ausweisungen des Kaiserl. Deutschen Stat. Amtes betrugen die Durchschnittspreise für Bangka-Zinn (metr. Tonnen) in Blöcken:

1879	1880	1881	1882	1883	1884
1 551,50	1 849,90	1 974,60	2 208,40	2 019,50	1 795,70
1885	**1886**	**1887**	**1888**	**1889**	**1890**
1 862,10	2 094,70	2 554,00	2 542,90	1 983,80	1 989,20

Anwendung des Zinns. Das Metall wird zu allerlei Geräthen und Gefässen, wie Destillirkolben, Kühlapparaten, Kesseln, Röhren für Haushaltungen, chemische Laboratorien, Apotheken, Färbereien und andere Industrieanstalten verarbeitet. Viel Zinn wird beim Löthen verbraucht. Als Stanniol (Zinnfolie) dient es zum Belegen von Spiegeln, elektrischen Apparaten und zum Einwickeln von Dingen, die vor dem Austrocknen geschützt werden sollen. Ferner wird es zum Verzinnen anderer Metalle, des Kupfers und in ausgedehntem Maasse des Eisens (Weissblech) benutzt, woraus zahllose Gebrauchs- und Luxusgeräthe hergestellt werden. Eine specielle Anwendung ist die zu Orgelpfeifen. Die grösste Menge wird indess in Legirung mit anderen Metallen (Kupfer, Blei, Zink) verbraucht: mit Kupfer (Bronce) als Glocken- und Kanonengut, sowie zu Gegenständen des Kunstgusses u. s. w. (vrgl. Legirungen).

Eine vielfache Verwendung haben Verbindungen des Zinns. Mussivgold (Zweifachschwefelzinn) wird in der Wassermalerei und zum Bronciren von Gyps, Holz u. drgl. benutzt. Mit Zinnoxyd stellt man Schmelz- und Emailleüberzüge auf Gold, Kupfer, Eisen her, ferner Glasuren auf irdenem Geschirr, die sogenannte Majolica. Der Cassius'sche Goldpurpur (Zinnoxyd—Goldoxydul) dient zur Herstellung des Rubinglases. Zinnpräparate endlich finden umfangreiche Verwendung in der Färberei.

Blei.

Geschichtliches. Das Blei ist im Alterthume schon früh bekannt gewesen, was verschiedene Stellen des alten Testamentes bezeugen. So wird (4. Moses 31. 22) unter der Beute, welche die Israeliten auf ihrem Zuge nach Canaan den Midianitern abnahmen: Gold, Silber, Erz, Eisen, Zinn und Blei erwähnt; eine andere Stelle (Hesekiel 27, 12.) macht das Blei (und Zinn) als einen Handelsartikel der Phönicier namhaft. Diese holten beide Metalle auf ihren Seefahrten in Britannien im Austausche gegen Kupfer. Die alten Produktionsstätten dort sind höchst wahrscheinlich die noch jetzt ergiebigen Striche von Cornwall und Devonshire.

Die Griechen unterscheiden schon frühzeitig Blei (*μόλιβος*) und Zinn (*κασσίτερος*), deren Homer häufig Erwähnung thut. In späteren Jahrhunderten gewannen die Griechen selbst auf Cypern und Rhodus Blei, namentlich aber verhütteten die Athener die silberreichen Bleierze von Laurion, hauptsächlich wohl des Silbers wegen. Die von ihnen aufgehäuften Schlackenhalden, welche noch 6 bis 13 Proc. Blei und 0,004 Proc. Silber enthalten, werden in neuerer Zeit durch eine französische Gesellschaft wieder durchgearbeitet.

Bei den Römern scheint in der ersten Zeit zwischen Blei und Zinn nicht scharf unterschieden worden zu sein, von den Schriftstellern wenigstens ist Plinius der erste, der sie als plumbum album oder candidum (Zinn) und plumbum nigrum (Blei) auseinanderhält. Die Hauptmenge des Bleis gewannen die Römer seit dem zweiten punischen Kriege auf der iberischen Halbinsel in Lusitanien (Portugal) und Kantabrien (Biscaya), vorzugsweise aber bei Karthagena (heutige Provinz Murcia), wo sie die Ausbeutung der von Hannibal im dritten Jahrhundert vor Chr. Geb. eröffneten Gruben fortsetzten. Nach dem Berichte von Plinius waren zu seiner Zeit 40 000 Sklaven darin beschäftigt, und der Vortheil, den der römische Staat davon hatte, belief sich täglich auf 25 000 Drachmen (15 bis 16 000 Mark). Die Erze zu Karthagena wurden nach den Berichten der Alten in Blei- und Silbererze geschieden und mit Hilfe von Sieben angereichert. Zum Verschmelzen dienten niedrige Schachtöfen wie bei der Kupfergewinnung, in denen wahrscheinlich die Zerlegung zum grossen Theil durch Röstreaktion stattfand; doch wurden nach neueren Forschungen von Professor Landerer in Athen auch Eisen oder eisenhaltige Zuschläge zur Zersetzung des Schwefelbleis gegeben. Durch Treibarbeit erfolgte dann die Scheidung von Silber und Blei in Herden, deren Bauart nicht näher bekannt ist. Die Benennungen der alten Autoren (Strabo, Plinius, Dioscorides u. a.) für die verschiedenen Hüttenprodukte: Werkblei, Bleistein, Ofenbruch, Bleiglätte, Herd u. drgl. zeigen zwar erhebliche Schwankungen, doch wird das Wesen der Processe aus ihren Schilderungen genügend klar.

Das Blei wurde im Alterthume vorzüglich zu Röhren für Wasserleitungen — auf deren Gefährlichkeit aber Vitruv schon aufmerksam macht — ferner zu Platten, Gefässen, Schleuderkugeln und mancherlei Gebrauchsgegenständen verwendet. Auch wurde das Metall zur Verfälschung des kostspieligeren Zinns und zu seinem Ersatz in Legirungen benutzt. Zum Löthen von Blei diente eine Bleizinnlegirung. Von Bleiprodukten war den Alten die Bleiglätte, welche im Handel nach der Farbe als Goldglätte, Silberglätte, schwarze Glätte bezeichnet wurde, dann Bleiweiss, und Mennige bekannt. Die Bleiglasur wird erst im 13. Jahrhundert n. Chr. erwähnt; doch wurde wahrscheinlich schon im Alterthum das Bleioxyd zur Glasbereitung benutzt.

Am Schlusse des Mittelalters finden wir in Mitteleuropa noch überall niedrige Schachtöfen (Krummöfen) für die Verhüttung der Bleierze, in manchen Gegenden von äusserst primitiver Einrichtung. Dieselben waren, je nach der Natur des Schmelzgutes als Tiegel-, Sumpf- oder Spuröfen zugestellt. Später gab man den Oefen eine grössere Höhe und gelangte so zu Halbhochöfen und endlich zu Hochöfen, welche auf dem Oberharz 1767 eingeführt wurden.

Flammöfen zum Abtreiben des Bleis, in denen die Heizung mit Holz in einem vom Herde abgesonderten Feuerraume erfolgte, so dass die Flamme über jenen hinschlug, waren nach Agricolas Mittheilungen, in Ungarn und Polen, schon im 16. Jahrhundert in Gebrauch und im Jahre 1640 wurde die Anwendung von Flammöfen, zum Rösten und Schmelzen der Erze, von dem Priester Alvaro Alonso Barba in seinem zu Madrid erschienenen metallurgischen Werke empfohlen. Allein erst im Jahre 1696 fand der Flammofentreibherd in Schneeberg und 1712 durch Schlüter auf dem Harz Eingang. Die Einführung der Flammöfen in England durch Wright für Blei- und Kupfererze fällt in das Jahr 1698.

Die in der Gegenwart am meisten Blei producirenden Länder sind die Vereinigten Staaten von N.A., Deutschland und Spanien, deren Produktionsbedingungen ausserordentlich verschiedene sind. In Spanien ging der Bergbau nach der Entdeckung Amerikas sehr zurück und wurde zeitweise zu Gunsten der Kolonien vom Staate unterdrückt. Erst in diesem Jahrhundert, nachdem sich die Kolonien vom Mutterlande losgemacht hatten, begann Spanien wieder seine eigenen Metallschätze auszubeuten. 1843 wurden die im Alterthume so ergiebigen Gruben von Karthagena (in der Sierra Almagrera) wieder in Betrieb gesetzt. Von da an beginnt ein grosser Umschwung, der Spanien bald an die dritte Stelle der Blei producirenden Nationen brachte, obgleich dort noch vielfach in ziemlich primitiver Weise mit Zugschachtöfen nicht aufbereitete Erze verhüttet werden.

In Nordamerika beginnt die Entwickelung des Bleihüttenwesens nach dem ersten Viertel dieses Jahrhunderts; der grossartige Aufschwung aber, der das Land alle anderen überflügeln liess, datirt erst seit dem letzten Menschenalter. Dabei wird nur ein Theil der in den westlichen Staaten gewonnenen Bleierze zu gute gemacht, indem sich die Bleiverhüttung lediglich in wenigen durch Eisenbahnen aufgeschlossenen Gegenden entwickelt hat, namentlich in Nevada (Eureka-Bezirk), in Colorado (Leadville etc.) und im südlichen Utah. Zum Verschmelzen dienen fast ausschliesslich Gebläseschachtöfen, selten englische Flammöfen, und nur in den östlichen Staaten (Wisconsin und Missouri) Herde. In den westlichen Staaten ist die Ausbeutung der Erze vielfach nur auf rasche Gewinnung der darin enthaltenen edelen Metalle gerichtet. Reiche Nebenprodukte, Bleiglätte, reine Bleierze bleiben an vielen Orten unbeachtet; dies geht so weit, dass in San Francisco letztere unter 40 Proc. Bleigehalt unverkäuflich sind.

Deutschland behauptete sich dieser erdrückenden Konkurenz gegenüber durch Vervollkommnungen auf allen Gebieten des Bleihüttenwesens: selbst sehr arme Erze werden durch sorgfältige Aufbereitung schmelzwürdig gemacht; durch Verbesserungen der Rauchkondensationen und Arbeitsmethoden verringerte man die Verluste und gewann werthvolle Nebenprodukte; endlich stieg die Leistungsfähigkeit bedeutend durch Einführung der mehrformigen Schmelzöfen (des Rachetteofens und der Rundschachtöfen von Pilz zu Freiberg und von Kast auf dem Harz).

Von höchster Wichtigkeit sind für die Entsilberung und Raffination des Bleis der 1833 erfundene Krystallisationsprocess von Pattinson und der nach 1850 in Aufnahme gekommene Zinkentsilberungsprocess von Parkes und Cordurié.

Eigenschaften. Blei (Pb, A.G. 206,39) hat nach Dick ein V.-Gew. von 11,358 bis 11,387, schmilzt bei 334° C. und ist bei Luftabschluss unterhalb der Weissglühhitze nicht merklich flüchtig; entlässt aber bei Luftzutritt schon in heller Rothglut Dämpfe von Bleioxyd. Beim Erstarren zieht das geschmolzene Blei sich stark zusammen. Reines Blei zeigt auf frischer Schnittfläche eine blaugraue Farbe und einen starken Glanz, läuft indessen an der Luft rasch an. Das Blei krystallisirt regulär, was jedoch in der Struktur der Bruchfläche nicht zur Erscheinung kommt: es ist so weich, dass es vom Fingernagel Eindrücke annimmt und auf Papier einen grauen Strich hervorbringt. Nahe dem Schmelzpunkt wird das Blei spröde und erhält eine stänglige Struktur. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr geschmeidig, doch weniger dehnbar: so lässt es sich leicht zu dünnem Blech auswalzen und bei einer gewissen Temperatur zu Röhren pressen, aber nicht zu feinem Draht ziehen. In Folge seiner Geschmeidigkeit und Zähigkeit lässt es sich

schlecht mit Feile und Säge bearbeiten. Die absolute Festigkeit des Bleis ist gering: Draht von 2,9 qmm reisst bei einer Belastung von 9 kg. Wenn frische Schnittflächen zusammengepresst oder fein vertheiltes Blei einem starkem Drucke ausgesetzt wird, so vereinigt es sich — ähnlich wie andere Metalle durch Schweissung — zu einer Masse. Die Leitungsfähigkeit für Elektricität — Silber = 100 gesetzt — ist nach Matthiessen nur 7,77 bei 17,3° C.

Blei geht mehrere Verbindungen mit Sauerstoff ein. In trockener Luft bleibt es unveränderlich, in feuchter dagegen überzieht es sich bald mit einer grauen Schicht von Bleisuboxyd (Pb_2O). Ebenso bildet sich dieses zuerst beim Erhitzen (Bleiasche) und geht dann in amorphes gelbes Bleioxyd (PbO), endlich in Mennige Pb_3O_4, ein schön rothes Pulver, über. Die höchste Oxydationsstufe ist Bleisuperoxyd (PbO_2); ausserdem besteht auch noch ein Bleisesquioxyd (Pb_2O_3).

Das Bleioxyd spielt eine wichtige Rolle in der Metallurgie des Bleis. Das amorphe Bleioxyd (Massicot) schmilzt in heller Rothglut und giebt beim Erkalten krystallinisches Bleioxyd, die Bleiglätte, welche beim Abtreiben des Bleis entsteht und je nach dem schnellen oder langsamen Erkalten eine mehr gelbe oder rothe Farbe annimmt (Silber- und Goldglätte des Handels). In feines Pulver verwandelt ist die Farbe bei allen eine gleichmässig gelbröthliche. Die Glätte fühlt sich fettig an und ist sehr weich; im flüssigen Zustande ist sie orangefarbig und durchsichtig. Bleioxyd wird schon in mässiger Hitze leicht und vollständig durch Wasserstoff, Kohle und Kohlenoxyd reducirt; es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, denn beim Erhitzen mit anderen Metallen: Eisen, Kupfer, Zink, Antimon, Arsen und ebenso mit Schwefel werden diese unter Abscheidung von Blei oxydirt. Ferner ist Bleioxyd ein gutes Flussmittel; als ziemlich starke Base vereinigt es sich leicht mit Kieselsäure und den Oxyden der Schwermetalle zu mehr oder minder leichtflüssigen Verbindungen, während es den stärkeren Basen der Alkalien und alkalischen Erden gegenüber die Rolle einer Säure spielt.

Das Blei ist am leichtesten löslich in mässig koncentrirter Salpetersäure; von kalter Salz- und Schwefelsäure wird es wegen der Umhüllung durch die darin fast unlöslichen Salze, Chlorblei ($PbCl_2$) und Bleisulfat ($PbSO_4$), nur wenig angegriffen. Dies ist technisch besonders wichtig für das Eindampfen der Schwefelsäure in Bleipfannen. Man kann indessen nur bis zu einer gewissen Koncentration (60° B; sp. Gew. 1,71) gehen und muss dann zu Glas- oder Platingefässen greifen, weil darüber hinaus das Blei stärker angegriffen wird. Auch organische Säuren (Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure etc.) greifen das Blei namentlich bei Luftzutritt an, weshalb es nicht zu Kochgeschirren verwandt werden darf und bei Legirungen für Küchengeräthe nur in einem mässigen Procentsatz zulässig ist.

Wichtig ist die Wirkung des Wassers auf Blei, weil es sehr viel zu Wasserleitungsröhren angewandt wird; doch sind die verwickelten Erscheinungen noch keineswegs nach allen Seiten hin klar gestellt. Blei mit frischer, blankgeschabter Oberfläche wird von luftfreiem, destillirtem Wasser gar nicht, von lufthaltigem dagegen unter Bildung von etwas löslichem Bleihydroxyd ($Pb(OH)_2$) sehr merklich angegriffen. Das Wasser zeigt eine schwach alkalische Reaktion und wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt oder geschwärzt. Aehnlich verhalten sich sehr weiches Wasser und Regenwasser. Hartes Wasser verhält sich dem Blei gegenüber anders. Sein Gehalt an kohlensauren und schwefelsauren Erden giebt Veranlassung, dass sich das Blei bald mit einem festen unlöslichen Ueberzuge von Bleikarbonat und Bleisulfat bedeckt und das Metall vor weiteren Angriffen sichert, soweit nicht etwa gleichzeitig vorhandene alkalische Salze (Choride, Nitrate und Nitrite) durch ihre lösende Wirkung den schützenden Ueberzug zerstören.

Mit Schwefel verbindet sich das Blei unterhalb der Glühhitze unter Feuererscheinung zu Schwefelblei (PbS), welches nach dem Schmelzen ganz mit dem natürlichen Bleiglanz übereinstimmt; dasselbe ist der Fall mit dem aus Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällten schwarzen, amorphen Schwefelblei. Der regulär krystallisirende Bleiglanz schmilzt viel schwerer als Blei erst in starker Rothglut, sublimirt dann und setzt sich an kalten Stellen in Krystallen wieder an. Mit anderen Schwefelmetallen (Ag_2S, Cu_2S, ZnS, FeS) krystallisirt Schwefelblei isomorph; mit Antimon- und Arsentrisulfid bildet es (als Basis) Sulfosalze. Die Existenz von Halbschwefelblei (Pb_2S) und Viertelschwefelblei ist nach Percy unwahrscheinlich, da Schwefelblei sich mit Blei in mannigfachen Verhältnissen zu homogenen Massen zusammenschmelzen lässt, deren Theile sich beim Erkalten wieder trennen.

Beim Rösten des Bleiglanzes unter Zutritt der Luft bilden sich (je nach der Art der Röstung) wechselnde Gemenge von Bleioxyd und Bleisulfat, welche sich bei starker Rothglut mit unzersetztem Bleiglanz unter Ausscheidung von metalli-

schem Blei und Entwicklung von schwefliger Säure zerlegen, auf welche Reaktionen sich wichtige hüttenmännische Bleigewinnungsprocesse (vrgl. Seite 401) gründen. In der Hitze ist das Bleisulfat für sich allein das beständigste von allen Sulfaten der Schwermetalle. Nach Berthier erweicht es erst in der Weissglut und giebt etwas schweflige Säure ab. Von Kieselsäure wird es unter Bildung von Bleisilikat zerlegt. Kohlenstoff reducirt Bleisulfat zu Bleisulfid.

Die reducirende Wirkung von Wasserstoff- und Kohlenoxydgas auf Schwefelblei, wobei sich Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelkohlenstoff bildet, ist in der Rothglut nur eine geringe, steigt aber bei wachsender Temperatur. Wasserdampf zersetzt in der Hitze Schwefelblei in geringem Maasse unter Bildung von Bleioxyd und Schwefelwasserstoff. und bei der Temperatur, wo der Bleiglanz sich erweicht, entsteht dann durch sekundäre Reaktion ($2 PbO + PbS = 3 Pb + SO_2$) metallisches Blei; bei Weissglut nimmt die erste Reaktion zu, während die zweite nicht stattzufinden scheint. Kohlensäure oxydirt den Bleiglanz langsam in der hellen Rothglut: $PbS + 2 CO_2 = Pb + 2 CO + SO_2$; schweflige Säure dagegen bewirkt schon in gelinder Rothglut eine Schweflung des Bleies: $Pb_2 + 2 SO_2 = PbSO_4 + PbS$. Ueber die Entschweflung des Bleiglanzes durch Eisen und eisenhaltige Verbindungen findet sich Ausführliches bei der Niederschlagsarbeit (vrgl. S. 401).

Bleierze und Vorkommen derselben. Zur Gewinnung des Bleis dient fast nur der Bleiglanz, neben dem die anderen Bleierze kaum in Betracht kommen.

Bleiganz (Galenit) ist seiner chemischen Zusammensetzung nach Schwefelblei: PbS mit 86,6 Proc. Blei und 13.4 Proc. Schwefel. Er krystallisirt regulär, meist in Würfeln, welche bis zu 10 Zoll Kantenlänge (Insel Man) erreichen. zeichnet sich durch eine sehr vollkommene, hexaëdrische Spaltbarkeit aus und hat bei bleigrauer Farbe einen starken Metallglanz. — Der Bleiglanz findet sich sowohl auf Gängen in krystallinischen und paläozoischen Schiefern und in Bergkalk, als auch in Stöcken, Lagern und Nestern in sedimentären Gesteinen: Kalkstein, Dolomit, Sandstein. Auf jenen bricht er mit Silber- und Kupfererzen. Eisenkies, Zinkblende und Arsenkies; diese sind häufig von Eisensteinen, Braunsteinen und Galmei begleitet. Die Verunreinigungen des Bleiglanz: Kupfer, Eisen, Zink, Antimon u. a. rühren oft von mechanisch beigemengten Theilchen begleitender Erze her, doch kann ein Gehalt an Zinkblende (ZnS) und Schwefelsilber (Ag_2S) als isomorph krystallisirender Gemengtheil aufgefasst werden. Aller Bleiglanz enthält Silber, manchmal allerdings nur Spuren, häufig tausendstel bis zehntel Procente, selten jedoch mehr wie ein Procent; auch findet sich in dem aus dem Bleiglanz gewonnenen Silber nicht selten Gold.

Der Bleiglanz hat eine weite Verbreitung; von seinen zahlreichen Fundstätten mögen hier die wichtigsten hervorgehoben werden:

Vorkommen in Deutschland: In Oberschlesien findet sich der Bleiglanz theils auf Galmeilagerstätten, theils eingesprengt und in Trümmern des Muschelkalkes; bei Tarnowitz und Beuthen bildet er ausgedehnte Lager. Im Sächsischen Erzgebirge, in der Umgebung von Freiberg, beutet der Bergbau von Alters her Bleiglanz und andere Schwefelmetalle auf Gängen im Gneis aus. Im Harz blüht der Bergbau seit Jahrhunderten nicht zum wenigsten durch seinen Reichthum an Bleiglanz, der sich auf dem Oberharz in der Umgebung der Bergstädte Clausthal, Altenau, Lautenthal u. a. auf Gängen im Thonschiefer findet; auf dem Unterharz kommt derselbe in dem Erzstock des Rammelsberges bei Gosslar im Grauwackenschiefer aufs innigste gemengt mit Eisenkies, Zinkblende und Kupfersulfureten vor. Ferner zu Ems, Holzappel und Dillenburg auf Gängen im Schiefergebirge; im Siegerlande im Stahlberge bei Müsen. In der Rheinprovinz findet sich der Bleiglanz in eigenthümlicher Bildung bei Commern und Mechernich fein eingesprengt, im lockeren bunten Sandstein, als Knottenerz, und zwar in ungeheuren Mengen, da der „Mechernicher Bergwerks-Aktienverein" allein täglich 72 000 kg Blei aus $1\,^3/_4$ procentigen Knottenerzen gewinnt. Zu Stolberg bei Aachen findet sich der Bleiglanz mit Galmei im Devon. Untergeordnete Vorkommen sind noch im Mosel- und Rheinthale, in Thüringen, Hessen, Nassau, Westfalen, Baden, Württemberg und Bayern zu erwähnen.

In Belgien setzt der Bleiglanz in Gängen des Steinkohlengebirges auf. — Oesterreich-Ungarn hat Bleierze in Böhmen (Přibram), Mähren und an vielen Punkten der Alpen, besonders bei Bleiberg in Kärnthen und in den Karpathen. — Grossbritannien ist reich an Bleierzen, deren wichtigste Fundgruben in Cornwall, Devonshire, Leicestershire, Derbyshire, Yorkshire, Cumberland etc. liegen. — Frank-

reich besitzt wenig Bleierze in der Bretagne, den Ardennen, Pyrenäen, Algier etc. — Spanien war schon im Alterthume wegen seines Bleireichthums berühmt; auch jetzt ragt es noch dadurch hervor. Fast in allen Provinzen finden sich silberhaltige Bleierze, wenngleich nur an wenigen Punkten Bergbau darauf getrieben wird, wie in den Provinzen Andalusien, Granada, Murcia, bei Berga und Gador in Guipuzcoa u. s. w. — Italien hat Bleiglanze in den südlichen Kalkalpen, in Savoyen, Toskana, auf Sicilien und Sardinien. — Russland besitzt am Ural, am Altai und in Finnland Lagerstätten von Bleiglanz, ebenso die anderen Länder Europas: Schweden, Norwegen, Griechenland, die Schweiz an einigen Punkten.

Von aussereuropäischen Staaten ragen besonders die Vereinigten Staaten von N.A. durch ausserordentlichen Reichthum an Bleiglanz hervor. Bedeutende Erzlager erstrecken sich über die Staaten Missouri, Illinois, Jowa, Wisconsin, Pennsylvanien, und liegen im Uebergangskalk und im eisenschüssigen Lehm, wo sich zugleich Galmei und Zinkblende findet, andere bedeutende Aufschlüsse sind in den westlichen Staaten Utah, Nevada und Colorado gemacht (vrgl. Seite 421 ff.), auch in den östlichen Staaten fehlt es nicht an Bleierzlagerstätten. — Mexiko ist ebenfalls wegen seines Bleireichthums in den Distrikten von Zacatecas, Zimapan, Mazapil, Los Angeles bemerkenswerth; desgleichen wird in vielen anderen Ländern Amerikas und der übrigen Kontinente Bleiglanz gewonnen, da derselbe eine ziemlich allgemeine Verbreitung hat.

Die oxydischen Bleierze sind sämmtlich Oxydations- und Zersetzungsprodukte des Bleiglanzes und finden sich in den oberen Partien der Gänge und Lager. Sie haben nur in vereinzelten Fällen hüttenmännische Bedeutung. Die wichtigeren sind:

Anglesit (Bleivitriol), $PbSO_4$ mit 73,6 Proc. Bleioxyd; rhombisch krystallisirend. Insel Anglesea, Phönixville in Pennsylvanien.

Weissbleierz (Cerussit), $PbCO_3$ mit 83,52 Proc. Bleioxyd; rhombisch; Transbaikalien, Mississippithal, Spanien.

Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz) $3\,Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$ mit 76,37 Proc. Blei, hexagonal krystallisirend.

Mimetesit, $3\,Pb_3As_2O_8 + PbCl_2$ mit 69,6 Proc. Blei, isomorph dem vorigen.

Es giebt noch eine ganze Reihe von oxydischen Bleiverbindungen: Scheelbleierz ($PbWO_4$), Gelbbleierz ($PbMoO_4$), Rothbleierz ($PbCrO_4$), Leadhillit etc. etc., auch verschiedene Sulfoverbindungen mit anderen Metallen, wie Skleroklas, Jamesonit, Bournonit u. s. w., welche jedoch nur mineralogisches Interesse haben.

Bleiproben. Zur Untersuchung gelangen Bleierze und Hüttenprodukte, nämlich Bleistein, Schlacken, Glätte, Abstrich, Handelsblei u. s. w.

Es giebt Proben auf trockenem und Proben auf nassem Wege, die aber beide nicht sehr genau sind. Bei den trockenen Proben wirken verschiedene Fehlerquellen zusammen, nämlich die Flüchtigkeit und Verschlackbarkeit des Bleis und des Schwefelbleies. Die Verschlackbarkeit des Metalles, welches als Alkalibleisulfid in den Stein übergeht, veranlasst die bedeutendsten Verluste. Eine Gewichtsvermehrung erfährt der Bleikönig durch Aufnahme von Silber, Kupfer, Antimon, Arsen etc., deren Oxyde leicht reducirbar sind.

1. Trockene Proben. Von einer grösseren Anzahl früher gebräuchlicher, trockener Proben haben sich einige in der Praxis eingebürgert, nämlich zwei Niederschlagsproben für geschwefelte Verbindungen: erstens die Schmelzung unter Zuschlag von Reduktions-, Flussmitteln und Eisen in Tutten, zweitens in eisernen Tiegeln nur mit Reduktions- und Flussmitteln.

Das Probiren oxydischer Erze und Hüttenprodukte geschieht immer ohne Eisen nur mit Reduktions- und Flussmitteln.

a. Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen. Man legt bei dieser weit verbreiteten Probirmethode ein Stück stärkeren Eisendrahtes auf den Boden einer Tutte, fügt die geschwefelte Substanz (5 gr) hinzu, giebt darauf das dreifache an schwarzem Fluss, sowie bei basischer Gangart etwas Borax oder Glas (2 bis 3 gr), zuletzt eine Decke von Kochsalz und ein Stückchen Holzkohle. Bei strengflüssigen Erzen mit viel Erden oder Zinkblende wird noch etwas Salpeter auf den schwarzen Fluss gegeben. Die gut lutirte Tutte setzt man in einen Windofen auf einen Untersatz, zündet die Kohlen von oben an und erhitzt etwa eine Stunde lang. Bei dieser Probe wird die grössere Hälfte des Bleiglanzes primär durch das Kaliumcarbonat des schwarzen Flusses zerlegt und die kleinere sekundär aus dem gebildeten Sulfosalze durch Eisen präcipitirt im Sinne der Gleichungen:

$$7\,PbS + 4\,K_2CO_3 = 4\,Pb + 3(K_2PbS_2) + K_2SO_4 + 4\,CO_2$$
$$3(K_2PbS_2) + 3\,Fe = 3\,Pb + 3(K_2FeS_2).$$

Nach dem Erkalten wird die Tutte zerschlagen, der Bleikönig von dem Rest des Eisendrahtes durch Aushämmern getrennt, rein geputzt und ausgewogen. Der Bleigehalt wird meist von 1 zu 1 Proc., auf einigen Hütten jedoch von 5 zu 5 Proc. angegeben.

Wenn die Probe gut gerathen ist, erhält man das reducirte Blei in einem einzigen Bleikönig vereinigt, über dem sich das Schwefeleisen befindet. Die Schlacke ist dann konkav, schwarz und gleichförmig dicht oder feinkörnig. Mehrere am Eisendraht haftende Bleikörnchen deuten auf eine zu geringe Schmelztemperatur. Es ist selbstverständlich, dass mehr Eisen zur Probe gesetzt werden muss, als zur Zerlegung des Schwefelbleis erforderlich ist.

Diese Methode wird verschiedentlich ausgeführt. Probe und Gegenprobe sollen höchstens 3 Proc. von einander abweichen. Grössere Gehalte an Silber (über 0,5 Proc.) werden vom Blei in Abzug gebracht, ein Antimongehalt dagegen nicht, weil dieser im Hartblei nutzbar gemacht wird. Ein grösserer Kupfergehalt (über 1 Proc.) wird vielfach durch Garmachen oder nach der schwedischen Kupferprobe bestimmt.

b. Bleiprobe im eisernen Tiegel mit Reduktions- und Flussmitteln. Die unter dem Namen der Belgischen Probe in Belgien und England verbreitete Probe, welche auch zu Tarnowitz, Mechernich und anderwärts ausgeführt wird, ist einfach in der Ausführung und liefert, weil sie mit bedeutend grösseren Mengen Probegut vorgenommen wird, auf welches sich der fast konstant bleibende Fehler vertheilt, genauere Resultate als die vorige.

10 bis 15 gr Bleiglanz werden, mit schwarzem Fluss und Borax in einer Mengkapsel gemischt, in einen schmiedeeisernen Tiegel gegeben, mit Kochsalz bedeckt und mit auflutirtem Deckel in einem Windofen 10 bis 15 Minuten lang geschmolzen. Nach dem Ausgiessen in einen Einguss wird die erkaltete, von dem Bleikönig getrennte Schlacke nochmals in demselben Tiegel, an dessen Wänden kleine Bleikügelchen hängen bleiben, umgeschmolzen und dadurch unter Umständen noch ein zweiter kleiner König gewonnen, der mit dem ersten zusammen ausgeplattet und gewogen wird. Die Tiegel halten gegen 20 Schmelzungen aus.

Die Probe wird an den verschiedenen Orten mit mannichfachen Modifikationen ausgeführt. In England wird nach Percy der offene Tiegel vor dem Einfüllen des Schmelzgutes zum Glühen gebracht und die rasch eingeschmolzene Masse mit einem eisernen Spatel umgerührt, um die an den Tiegelwandungen haftenden Bleikörnchen mit dem Könige zu vereinigen. Man nimmt zur Probe 30 gr und beschickt von Gangart möglichst freie Erze mit 21 gr Soda und 3 gr Weinstein: ärmere Erze ausserdem noch mit 9 gr Borax. — Daselbst werden nur mit den reinsten, für den Flammofen geigneten Erzen Proben in schmiedeeisernen Schalen ohne Zuschläge ausgeführt. Man trägt 300 gr Bleiglanz in die rothglühende Schale ein, schmilzt in zwei Minuten über einem Gebläsefeuer ein und giesst in broncene Formen aus. Ein zweites Schmelzen des Rückstandes in der Schale giebt noch einen zweiten kleinen König. Der Verlust beträgt etwa 5 Proc.

Früher probirte man am Oberharz und zu Tarnowitz den Bleiglanz auch mit Pottasche ohne Zusatz von Eisen. Bessere Resultate giebt die von Levol angegebene Methode mit Cyankalium und entwässertem gelbem Blutlaugensalz.

c. Bleiprobe für oxydische Erze und Hüttenprodukte, wie Bleischlacken, Glätte, Abstrich, Herd etc. Dieselben werden mit schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl unter einer Kochsalzdecke in Bleitutten reducirend verschmolzen und bei Gegenwart von strengflüssigen Erden Boraxglas zugegeben. Da das Probegut häufig etwas schwefelhaltig ist und zur Verschlackung etwa vorhandener Säuren fügt man auch kleine Mengen Eisen bei. Von bleireichen Produkten genügt ein Probequantum von 5 gr, von bleiarmen Schlacken muss dasselbe natürlich entsprechend grösser genommen werden.

d. Kombinirte trockene und nasse Bleiprobe. Diese Probe findet Anwendung für Bleilegirungen und für Erze mit grösseren Mengen fremder Schwefelmetalle, welche beim Probiren auf trockenem Wege zu ungenaue Resultate geben würden. Man digerirt das Probegut mit Salpetersäure oder Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, fügt dann Schwefelsäure zu, dampft den Säureüberschuss weg, verdünnt mit Wasser und filtrirt den unlöslichen Rückstand ab, welcher das Blei als Bleisulfat enthält. Die fremden Metalle werden durch dieses Verfahren grösstentheils beseitigt. Nur Antimon macht auch bei dieser Probe Schwierigkeiten. Es kann durch Schwefelkali aus dem Rückstande ausgezogen werden, welchen

man nach dem Trocknen und Einäschern des Filters in der Bleitutte mit schwarzem Fluss und Eisen unter einer Kochsalzdecke auf einen Bleikönig verschmilzt, oder wenn das Bleisulfat rein ist, als solches im Porcellantiegel wägt.

2. **Bleiproben auf nassem Wege.** a. Von Storer, Mascazzini und Mohr (Z. f. anal. Chem. Bd. **9**, 514; Bd. **10**, 491; Bd. **12**, 142) ist ein Verfahren ausgebildet worden, welches sich auf Zersetzung des Bleiglanzes durch Salzsäure und Zink unter Ausfällung des Bleis in metallischem Zustande durch letzteres gründet. Verdünnte Salzsäure löst Schwefelblei leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Zink, auf welches sich das Blei schwammförmig niederschlägt. Man kann dasselbe metallisch zur Wägung bringen; besser ist aber, um die Gangart, sowie Antimon, Arsen und Silber, welche sich mit niederschlagen, ganz zu beseitigen, den Bleischwamm in verdünnter Salpetersäure zu lösen und im stark verdünnten Filtrate das Blei mit viel Schwefelsäure als Sulfat zu fällen und als solches zur Wägung zu bringen. Man kann es aus dieser Lösung auch durch Elektrolyse bestimmen. Von Rössler ist eine Methode angegeben worden, den Bleischwamm mit einer leicht schmelzigen Legirung (Wood'sches Metall) zusammen zu schmelzen und aus dem Mehrgewicht der bleihaltigen Legirung den Bleigehalt zu berechnen (Z. f. anal. Chem. Bd. **24**, 1).

b. **Elektrolytische Bestimmung des Bleis.** In einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung wird das Blei durch den galvanischen Strom oxydirt und als wasserhaltiges Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode abgeschieden. Nach Luckow muss die Lösung mindestens 10 Proc. freier Salpetersäure enthalten, wenn sie frei von fremden Metallen ist; bei Gegenwart solcher, z. B. Kupfer, findet auch bei einer geringeren Menge Salpetersäure eine vollständige Oxydation des Bleis statt. Wenn man zur positiven Elektrode die Platinschale nimmt und einen Strom von nur einigen Zehntel Kubikcentimeter Knallgas i. d. M. verwendet, haften mehrere Zehntel Gramm Bleisuperoxyd fest auf der Anode. Nach Classen kann das Bleisuperoxyd nach vorhergehendem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° C. als solches gewogen werden. Nach May empfiehlt es sich, dasselbe in einen Porcellantiegel zu bringen und durch Glühen in Bleioxyd überzuführen.

c. **Volumetrische Bestimmung des Bleis.** Es giebt zwar einige massanalytische Bestimmungsmethoden, welche gute Resultate geben, doch haben sie in die hüttenmännische Praxis keinen Eingang gefunden, weil sie nur für bestimmte Fälle anwendbar sind, oder die vorbereitenden Arbeiten bei komplicirter zusammengesetzten Erzen zu umständlich sind. Dieselben mögen deshalb nur kurz erwähnt werden.

Die Ausfällung des Bleis mit einer titrirten Lösung von Kaliumsulfat — wobei das Ausbleiben der Färbung beim Betupfen von Jodkaliumpapier die Endreaktion andeutet — ist nur in einer neutralen oder schwach sauren salpetersauren Lösung vorzunehmen. In der Lösung des nach dem Storer'schen Verfahren erhaltenen Bleischwammes in Salpetersäure kann nach Abstumpfen der Säure und entsprechender Verdünnung in dieser Weise der Bleigehalt ermittelt werden. Eine ähnliche Titrirung ist mit $^1/_{10}$ Normallösung von saurem chromsaurem Kali in essigsaurer Lösung vorzunehmen, welche durch Uebersättigung der schwach salpetersauren Lösung mit Natriumacetat erhalten wird. Der gelbe Niederschlag von chromsaurem Blei setzt sich rasch ab, und ein Tropfen der darüberstehenden Flüssigkeit zeigt bei einer Tupfprobe mit Höllenstein eine rothe Färbung, sobald chromsaures Kali im geringsten Ueberschusse vorhanden ist.

Zur Titration mit Chamäleon wird das Blei aus möglichst neutraler salpetersaurer Lösung mit überschüssiger Oxalsäure als Bleioxalat gefällt, abfiltrirt, in einem Becherglase durch Zusatz von Schwefelsäure die Oxalsäure frei gemacht und diese mit Chamäleon volumetrisch bestimmt.

Eine Titration auf alkalimetrischem Wege, nach Mohr, beruht darauf, dass das Blei durch Soda als Bleicarbonat aus einer Lösung gefällt oder Bleisulfat durch Digestion mit Soda in Bleicarbonat übergeführt und mittelst gemessener, überschüssiger Normalsalpetersäure zersetzt wird. Durch titrimetrische Bestimmung des Ueberschusses der letzteren mit einer Normallösung von kohlensaurem Natron findet man die zur Zersetzung des Bleicarbonates erforderliche Menge Salpetersäure und daraus das Gewicht des Bleis.

Bezüglich der Untersuchungen des Bleies und seiner Legirungen muss auf die einschlägige Litteratur verwiesen werden. Ueber die Analyse von Hartblei finden sich Angaben in D. Bd. **151**, 389; Bd. **158**, 316. Dabei mag auch auf die Bestimmung von Antimon im Hartblei auf elektrolytischem Wege in diesem Buche hingewiesen werden (vrgl. Antimonproben Seite 349). Methoden zur Analyse von

Weichblei und Bleiraffinad haben Fresenius, Z. f. anal. Chem. Bd. **8**, 118 (vrgl. auch Bd. **5**, 226) und Hampe ebendaselbst Bd. **11**, 215 und Z. f. B. H. u. Salw. Bd. **10**, 125, Bd. **18**, 195 veröffentlicht.

Gewinnung des Bleis.

Allgemeines. Das Blei wird in Herd-, Flamm- und Schachtöfen gewonnen; die Gewinnung auf nassem Wege hat sich nur auf Versuche der elektrolytischen Raffination des Werkbleis beschränkt. Die Verhüttung des Bleiglanzes, fast des einzigen Bleierzes, welches in Betracht kommt, geschieht nach drei verschiedenen Methoden, welche aber je nach der Natur der Erze und der örtlichen Ausbildung der Processe verschiedentlich miteinander kombinirt sind und ineinander übergreifen:

1. Die Röstreaktionsarbeit ist charakterisirt durch ein theilweises Abrösten der Erze und Einwirkung der Röstprodukte, Bleioxyd und Bleisulfat auf den noch unzersetzten Bleiglanz.

2. Die Niederschlagsarbeit ist ein niederschlagendes Schmelzen, bei welchem das Schwefelblei durch Eisen zerlegt wird.

3. Die Röstreduktionsarbeit oder die ordinäre Bleiarbeit besteht in einem vorbereitenden Rösten mit nachfolgendem reducirenden Schmelzen.

Die erstere Arbeit wird in Herden oder Flammöfen, die beiden anderen in Schachtöfen ausgeführt.

Der Röstreaktionsprocess eignet sich nur für reinere, vor allem kieselsäurefreie Erze, weil direkt Werkblei erzeugt werden soll und weil ein grösserer Kieselsäuregehalt sowohl den Fortgang der Arbeit stört, als auch die Bildung von bleireichen Schlacken veranlasst. Die Arbeit in Herden unterscheidet sich in der Weise von der Arbeit in Flammöfen, dass in ersteren eine direkte Berührung des Erzes mit dem Brennmaterial stattfindet, was bei letzteren nicht der Fall ist. In den Herden und kleineren Flammöfen wird das Erz nur bis zum Sintern, in den grösseren Flammöfen dagegen auch zum Schmelzen erhitzt (Röstschmelzprocess). Die Rückstände des Röstreaktionsprocesses werden in sogenannten Schlackenherden durch einen Schmelzprocess für sich weiter verarbeitet oder beim Erz- und Steinschmelzen zugesetzt.

Bei der Niederschlagsarbeit werden die Erze im rohen Zustande verschmolzen und als Entschweflungsmittel Eisen verwendet, welches sich im Ofen selbst aus dem Eisengehalt der Beschickung, zumeist aus zugeschlagenen Eisensteinen oder basischen Eisenschlacken bildet, wozu eine hohe Temperatur erforderlich ist. Die Produkte der Niederschlagsarbeit sind neben Schlacke und Werkblei ein hauptsächlich aus Schwefeleisen bestehender Stein, welcher sämmtliches Kupfer, aber auch Blei und Silber in sich aufnimmt. Die Gewinnung dieser Substanzen verursacht eine ganze Reihe von Nacharbeiten und zwar um so mehr je grösser der Gehalt des Erzes an fremden Schwefel-, Arsen und Antimonmetallen ist, welche die Menge des Steins vermehren, indem sie selbst in denselben eintreten oder indem sie Eisen zu ihrer Zerlegung verbrauchen. Je unreiner die Erze sind, desto weniger eignen sie sich für den Niederschlagsprocess; ein hoher Gehalt an Kieselsäure dagegen ist nicht hinderlich,

weil dieselbe durch die basischen Zuschläge leicht verschlackt werden kann (vrgl. Schlacken Seite 12). Die Niederschlagsarbeit wird in in einzelnen Fällen mit der Röstreaktionsarbeit in der Weise, z. B. in Cornwallis, kombinirt, dass man den Erzen zuerst durch letzteres Verfahren einen Theil des Bleis entzieht und sie dann nach dem ersteren behandelt, wozu theilweise auch Flammöfen angewandt werden.

Für unreinere Erze eignet sich mehr die Röstreduktionsarbeit, welche der Niederschlagsarbeit gegenüber immer mehr an Boden gewinnt. Die vorbereitende Röstung hat den Zweck Schwefel, Arsen und Antimon nach Möglichkeit zu verflüchtigen und Metalloxyde zu bilden. Der nachfolgende Schmelzprocess wird bei mässiger Temperatur so geleitet, dass Bleioxyd reducirt, Eisenoxydul dagegen verschlackt wird. Bei der Röstung nun bilden sich neben Oxyden auch hitzebeständige, schwefelsaure Salze (Bleisulfat, Zinksulfat, Silbersulfat etc.), welche beim Abschmelzen die Bildung eines Steins veranlassen. Bei kupferhaltigen Erzen kann die Entstehung desselben ganz erwünscht sein, um das Kupfer im Steine zu koncentriren; will man seine Bildung aber ganz vermeiden, so treibt man die Schwefelsäure mittelst zugesetzter Kieselsäure, soweit die Erze nicht genug davon enthalten, durch ein sogenanntes Schlackenrösten aus, wobei das Röstgut am Schlusse bis zum Schmelzen erhitzt wird. Beim Röstreduktionsverfahren werden ebenso wie bei der Niederschlagsarbeit basische Eisenschlacken zugeschlagen, welche theils wie bei letzterer wirken, indem das Eisen unzersetzten Bleiglanz entschwefelt; hauptsächlich aber dazu dienen, unter Sättigung der Kieselsäure in der Beschickung, eine entsprechend leichtschmelzige Schlacke zu erzielen (vrgl. Schlacke Seite 15) und ausserdem die Reduktion des Bleioxydes durch Ausscheidung des letzeren aus dem Silikat erleichtern.

Oxydische Erze (Bleicarbonat und Bleisulfat) werden selten für sich allein durch reducirendes Schmelzen verarbeitet, sondern meist bei der Verhüttung des Bleiglanzes zugesetzt. Beim Röstreaktionsprocess wirken sie ebenso auf den letzteren, wie die abgerösteten Theile der Charge. Wichtiger sind die oxydischen Hüttenprodukte. Bleireiche Schlacken werden theils für sich verschmolzen, theils bei der eigenen Arbeit als Auflockerungs- und Flussmittel zugeschlagen.

Alles Werkblei wird erst durch eine Raffination zu Handelsblei. Bei unreinen Bleisorten sind hierzu verschiedene Operationen nöthig: Saigern in Flammöfen, oxydirendes Schmelzen mit oder ohne Windzuführung und Anwendung oxydirender Substanzen. Die beste Reinigung erfährt das Blei bei Gelegenheit der Entsilberung, welche teils durch den Abtreibeprocess, theils durch Krystallisation beim Pattinson-Process, am ausgiebigsten mittelst Einleiten von Wasserdampf beim Parkes-Cordurié-Verfahren bewirkt wird. Hierbei entstehen zahlreiche Zwischenprodukte von denen die ungeschmolzenen, Krätzen (Abstrich) genannt, und ein Theil der geschmolzenen wie Antimonglätte nicht wieder in die eigentliche Bleiarbeit gelangen, sondern für sich auf Antimonblei, Zinnblei etc. verarbeitet oder der Kupferarbeit zugewiesen werden. Die unreine Bleiglätte, basischer Herd, Schlicker und andere Produkte

von der Bleiraffination gehen in die gewöhnliche Bleiarbeit zurück. Die reine Glätte reducirt man mit Kohle in Flammöfen oder unter Zusatz von Schlacken in Schachtöfen (Glättefrischen).

Die Kondensationseinrichtungen zum Auffangen des Flugstaubes nehmen bei der Bleiarbeit in Schachtöfen, wegen der Flüchtigkeit des Bleis, grosse Ausdehnung an und bestehen aus Flugstaubkammern, welche durch lange Rauchkanäle mit einer Zugesse in Verbindung stehen. Der von Zeit zu Zeit daraus entfernte Flugstaub wird mit Kalk oder Thon eingebunden und bei anderen Bleischmelzprocessen zugesetzt. In einzelnen Fällen verschmilzt man ihn auch für sich im Schlackenschmelzherd.

I. Verhüttung der Bleierze in Herdöfen.

Die Behandlung von Bleierzen in Herden ist wohl die älteste und ursprünglichste Methode, die sich ihrer Einfachheit wegen in Nordengland und Schottland erhalten hat und aus demselben Grunde in Nordamerika Eingang fand, wo sie in dem bleireichen Gebiete des oberen Mississippi weite Verbreitung gefunden hat. Von dort kehrte sie in vervollkommneterer Form nach Europa zurück und wurde z. B. 1843 zu Bleiberg in Kärnthen und 1850 zu Přibram in Böhmen eingeführt. An letzterem Orte liess man sie wegen ungesunder Arbeit und grosser Bleiverluste bald wieder fallen; an ersterem Orte standen dagegen 1879 noch zwei amerikanische Rossie-Oefen in Betrieb und später sind noch neue dazu aufgestellt worden.

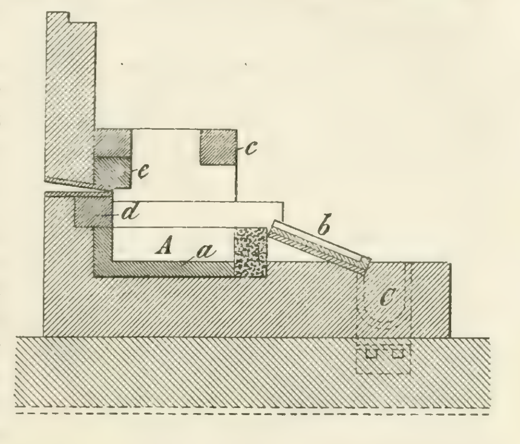
Der Bleiherdofen ist ein niedriger, vorne offener, gemauerter oder aus Gusseisen konstruirter Gebläseofen, in dem Erz und Kohle in Berührung sind und Metalloxyde direkt reducirt werden. In dieser Beziehung ist der Herdofen dem Schachtofen ähnlich. Bleiglanz wird dagegen im Herdofen, da das Erz nicht geschmolzen wird, durch Röstreaktion zerlegt, wie wir sie im Flammofen kennen lernen werden, nur mit dem Unterschiede, dass hier zeitlich nacheinander geschieht, was dort nebeneinander vor sich geht. Fast überall ist der Herd aus dicken, eisernen Platten und Balken gebaut, welche nicht rothglühend werden dürfen. Im Flammofen findet die Reaktion bei weichem, krümmlichen Zustand der Massen statt, den man durch Ansteifen mit Kalk und Oeffnen der Feuerthüren zu erhalten weiss. Beim Herdofen erreicht man dasselbe, unter zeitweisem Abstellen des Gebläses, durch Aufbrechen des Röstgutes, welches aus dem Herde auf die Vorplatte gezogen wird, wodurch die Luft Zutritt erhält. Zur Ansteifung wird ebenfalls gelöschter Kalk verwendet.

In Schottland vermeidet man eine zu starke Erhitzung der Wände, indem man nur den Tag über arbeitet und den Herd Nachts abkühlen lässt; in Amerika werden die hohlgegossenen Wände des Ofens mittels Durchführen des Gebläsewindes kühl gehalten und dadurch eine kontinuirliche Arbeit ermöglicht. Der Wind erhält eine schwache Pressung wie bei einem Schmiedefeuer; da aber trotzdem feiner Schlich fortgeblasen würde, können nur rösche Erze etwa von 4 mm aufwärts verarbeitet werden. Beim Vorrösten der Erze im Flammofen,

sei es auch nur um Schliche zusammenzubacken, begiebt man sich der Hauptvortheile des Processes.

Vergleichende Versuche mit der Flammofenarbeit sprachen je nach den örtlichen Bedingungen zu Gunsten der einen oder der anderen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass der Herd in Anlage und Unterhaltung billig ist und am wenigsten Brennstoffe erfordert, von denen auch sehr geringwerthige wie Torf verwendbar sind; dagegen ist die Arbeit schwierig und wegen der starken Bleiverflüchtigung (in der grossen Hitze vor der Düse) sehr ungesund, wenn die Dämpfe nicht gehörig abgesogen werden. Der Process verlangt geschickte Arbeiter und reine, besonders wegen der Schlackenbildung kieselsäurefreie Erze.

Die Rückstände von der Herd- und Flammofenarbeit werden vielfach in sogenannten Schlackenherden verschmolzen. Dieselben bestehen ebenfalls aus starken gusseisernen Platten, sind aber in Wirklichkeit kleine Schachtöfen mit ausgestampftem Schmelzherd und einer Form, die in halber Höhe etwa 50 cm unter der Aufgabeöffnung liegt. Sie dienen auch zum Verschmelzen von kieselsäurereichen Substanzen, wie Bleischlacken u. drgl. (vrgl. Seite 459.)



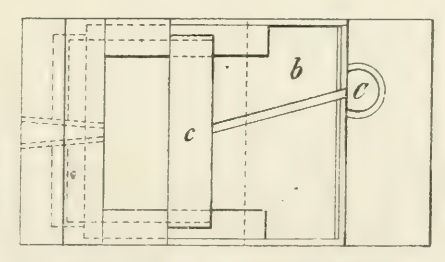


Fig. 105 u. 106. Schottischer Bleiherd.

1. Die schottische Bleiarbeit. In Schottland ist ein nahezu quadratischer Herd (von ca. 0,5 m l. W.) in Gebrauch, der aus zwölf gusseisernen Platten und Balken (Steine genannt) zusammengesetzt und von Mauerwerk umgeben ist, wie Fig. 105 u. 106 zeigt. An der Arbeitsseite wird der Herd durch den Vorderstein *c* abgeschlossen, die Form liegt zwischen dem Hinterstein *d* und dem Pfeifenstein *e*. Vorn ist der Bleisumpf *A* über der Bodenplatte *a* durch einen Damm *f* aus Bleiglanz und Knochenasche abgeschlossen; daran stösst die schräg abfallende Vorderplatte *b*, die an den Seiten und unten mit einem Rand und in der Mitte mit einer Rinne zum Abfluss des Bleis in den heizbaren Kessel *C* versehen ist.

In diesem Herd werden theils vorgeröstete, theils rohe Erze verarbeitet. Im Beginn der Schicht wird über den noch mit Blei gefüllten Sumpf Kohle gelegt, der übrige Raum mit Torf ausgefüllt und nach dem Entzünden das Gebläse angelassen. Wenn ein Theil des Torfes verbrannt ist, wird etwas Koks nachgetragen und darauf 4,5 bis 5,4 kg Erz gegeben, welches nach fünf Minuten zusammengesintert ist. Die Masse wird dann aufgebrochen und auf die Vorderplatte

gezogen, wo der Schmelzer die harten, schlackigen Bestandtheile zur Verarbeitung im Schlackenherd aussondert; die aus zusammengesinterten Erztheilen bestehenden Stücke aber mit frischem Erz und Brennmaterial auf den Herd zurückgiebt, wobei zur Ansteifung der erweichten Masse gelöschter Kalk aufgestreut wird. Nach jedem Aufbrechen wird ein Stück glühenden Torfes oder Kohle vor die Form gelegt, um den Wind zu vertheilen. Das aus dem Sumpf abfliessende Blei füllt allmählig den Kessel an, aus dem es nach dem Abschäumen in Muldenformen gegossen wird. In dieser Weise setzen zwei Mann die Arbeit fort, welche des Nachts unterbrochen wird. Die Leistung erreicht im Mittel 3000 kg für die 12- bis 15stündige Schicht.

2. Die nordamerikanische Bleiarbeit. Der zu Bleiberg (in Kärnthen) und an manchen Orten im Gebiete des oberen Mississippi benutzte Herdofen ist zuerst zu Rossie im Staate New York zur Verwendung gekommen, woselbst gegenwärtig kein Hüttenbetrieb mehr besteht.

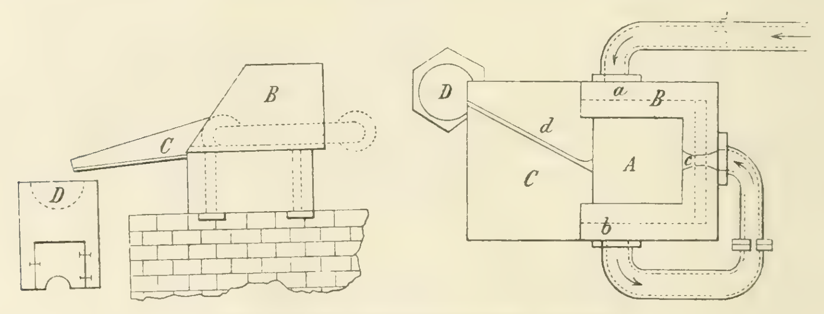


Fig. 107. u. 108. Nordamerikanischer Bleiherd.

Der nordamerikanische Herd (Fig. 107 u. 108) besteht aus zwei gusseisernen Kasten, von denen der untere *A* oben offen ist und zur Ansammlung des Bleis dient; der andere *B* mit hohlen Wänden konstruirt, überall geschlossen, ist auf den Rändern des ersteren aufgelagert, ihn von drei Seiten umgebend, wobei die Vorderseite für die mit aufstehenden Rändern und Bleirinne versehene Vorherdplatte *c* frei bleibt. Die Funktion dieses Herdes unterscheidet sich von der des schottischen hauptsächlich dadurch, dass die Gebläseluft in den hohlen Wänden (zur Abkühlung derselben) cirkulirt, wodurch ein ununterbrochener, Tag und Nacht fortgehender Betrieb ermöglicht wird, der sich nur auf rohe Erze erstreckt. Der Wind, bei *a* ein- und bei *b* austretend, gelangt vorgewärmt bei *c* in den Herd. An einigen Orten wird auch Wasserkühlung angewandt.

Die Arbeitsweise an diesem Ofen ist im wesentlichen dieselbe wie am schottischen Herde. Vor dem Aufgeben von Erz auf das Bleibad im unteren Kasten, welches etwa alle zehn Minuten geschieht, umgiebt man die Form mit kleinen Holzscheiten oder mit Holzkohlen. Die Beschickung trägt man bis nahe zum Rande des Windkastens auf und lässt dann das Gebläse an, worauf die Röstung und bald die Reaktion beginnt. Beim Aufbrechen und Sortiren der Massen auf der Herdplatte wird das Gebläse abgestellt. Auch kommt Kalk als Ansteifungsmittel zur Verwendung.

Es sind zwei Schmelzer in acht- oder zwölfstündiger Schicht am Herde beschäftigt. Das durchgesetzte Quantum variirt zwischen 3000—4500 kg in 24 Stunden, zu Bleiberg in Kärnthen beträgt es beispielsweise 4000 kg. Die ersten reicheren Schlacken werden nach dem Verwachsen auf demselben Herde nochmals verarbeitet, die ärmeren dagegen in niedrigen Schachtöfen durchgesetzt.

II. Verhüttung der Bleierze in Flammöfen.

Die Bleiausscheidung bei der Röstreaktionsarbeit beruht auf der gegenseitigen Zersetzung des abgerösteten und des unveränderten Theiles der Beschickung, welche beim Blei leicht vor sich geht:

$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$$
$$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2.$$

Das im Allgemeinen vorzügliche Verfahren bleibt aber beschränkt auf die Verarbeitung reiner oder sehr gut aufbereiteter Erze. Je reiner die Erze sind, desto bessere Resultate giebt der Flammofenprocess. Um das für die Zersetzung günstigste Verhältniss zwischen den drei Körpern (PbS, $PbSO_4$ und PbO) herzustellen, bedarf die Röstung ganz besonderer Sorgfalt. Die Erze müssen in feiner Vertheilung, höchstens in Korngrösse von 5 mm mit Schlieg untermischt in mässig dicker Lage (75 bis 100 mm) auf der Sohle des Flammofens ausgebreitet werden, und um die Röstung bei einer bestimmten niedrigen Temperatur vorzunehmen, ist es nötig, dass diese und der Luftzutritt genau zu reguliren sind. Wenn unter häufigem Krählen genug Bleiglanz oxydirt ist, wird die Hitze gesteigert, aber nicht bis zur Schmelzung, sondern höchstens bis zu einem teigigen Zustande der Masse, bei dem die obigen Reaktionen am besten vor sich gehen. Da es nun nicht möglich ist, eine grössere Post so gleichmässig abzurösten, so wird die Röstung mehrere Male wiederholt und bei Erzen, die ihrer Natur nach leicht zum Sintern geneigt sind, die Masse durch einen Zusatz von Kalk angesteift. Gegen Ende des Processes, wenn kein Bleiglanz mehr vorhanden ist, wird Kohle eingemengt und überschüssiges Bleisulfat und Bleioxyd bei gesteigerter Temperatur reducirt.

Am schädlichsten wirkt ein Gehalt der Erze an Kieselsäure. Es bilden sich leichtschmelzige Bleisilikate, welche sich einerseits im Flammofen der Reduktion entziehen und andererseits den Zutritt der Luft zum Röstgute erschweren. Erze mit 5 Proc. Kieselsäure sind für die eigentliche Röstreaktionsarbeit nicht mehr geeignet; auch ein erheblicher Gehalt an Thon und Schwerspat, Flussspat oder Spateisenstein erleichtert das Zusammenschmelzen. Bemerkenswerth ist, dass bei diesem Processe seit Jahrhunderten ein basischer Herd zur Verwendung kommt. Ein Kalkgehalt bis zu 10 Proc. wirkt nicht nachtheilig und ist sogar als Steifungsmittel erwünscht Eisenkies und Zinkblende in mässiger Menge wirken günstig, weil sie die Sulfatbildung befördern, in grösserer Menge allerdings veranlassen sie Steinbildung und führen viel Blei in den Stein: Geschwefelte Kupfer-Antimon- und Arsenverbindungen geben bei der Röstung Kupfersulfat, Bleiantimoniat und -Arseniat; zugleich wird viel Arsen verflüchtigt. Bei niedriger Temperatur treten diese Metalle

nicht in das Blei ein, wohl aber bei höherer. Für Kupfer bestehen ebenfalls die Reaktionen:

$$Cu\,SO_4 + Cu_2S = Cu_3 + 2\,SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,CuO = Cu_4 + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = Cu_6 + SO_2.$$

Silber und Gold koncentrirt sich vorwiegend in dem zuerst abfliessenden Blei.

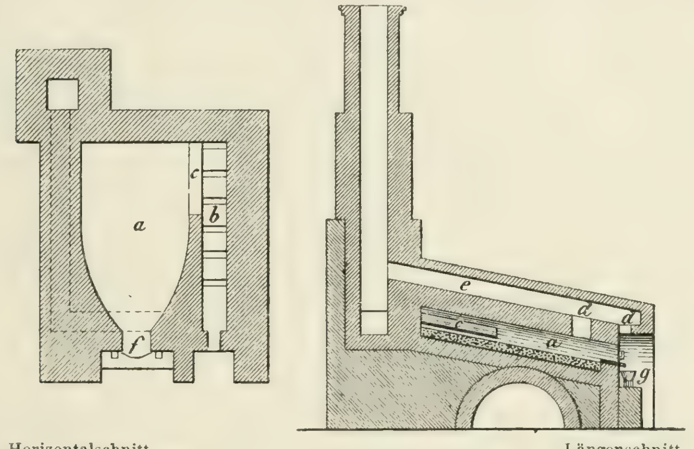
Es sind Einrichtungen nöthig, das ausgeschiedene Blei rasch der oxydirenden Einwirkung der Luft zu entziehen. Bei den kleineren Oefen, z. B. dem Kärnthener, läuft das Blei auf der geneigten Sohle in einen ausserhalb des Ofens befindlichen und besonders geheizten Kessel, aus dem es ausgeschöpft wird; bei den grösseren Flammöfen in England, Schlesien, Belgien ist vor einer Arbeitsthür ein Sumpf im Ofen vorgesehen, nach welchem hin der Herd von allen Seiten Gefälle hat. Das hier sich ansammelnde Blei bleibt unter einer schützenden Decke von Schlacken und Stein durch die Hitze im Ofen flüssig und wird von Zeit zu Zeit in einem ausserhalb angebrachten Kessel abgestochen.

Was die Arbeitsmethode anbelangt, so sucht man in selteneren Fällen (besonders in kleinen Oefen mit 150 bis 650 kg Beschickung in Kärnthen, Engis in Belgien etc.) den Bleigehalt des Erzes im Flammofen so weit wie möglich zu erschöpfen; an den meisten Orten (in England, Belgien und Schlesien, wo grössere Oefen für Chargen von 800 bis 3750 kg in Betrieb sind) begnügt man sich, die Hauptmenge des Bleis im Flammofen zu gewinnen und verarbeitet die Rückstände in Schachtöfen. Ein wesentlicher Unterschied besteht auch in den Arbeitsmethoden, ob man die Röstung langsam bei niedriger Temperatur (wie in Kärnthen, Engis etc.) vornimmt, oder bei rasch gesteigerter röstet und dies dann nach dem Abkühlen und Ansteifen der Beschickung mehrfach wiederholt (wie besonders in England). Zu Bleiberg in Belgien und Tarnowitz in Schlesien ist ein Verfahren im Schwange, welches aus den beiden vorgenannten kombinirt ist.

1. Der kärnthner Bleiflammofen-Process. Auf den Hütten zu Raibl und Bleiberg in Kärnthen verarbeitet man Bleierze mit kalkiger Bergart (B.H.Z. **1863**, 197), die von grosser Reinheit und fast silberfrei sind. Die Schliche enthalten 67 bis 75 Proc. Blei und werden in kleinen Posten bei möglichst niedriger Temperatur abgeröstet. Der Aufwand an Arbeit und Brennmaterial ist zwar bedeutend, aber es wird bei vollkommenem Ausbringen ein Blei von ausserordentlicher Reinheit gewonnen und die ganze hüttenmännische Anlage ist so billig, dass bei kleinster Produktion noch ein Vortheil erzielt wird.

Der Herd *a* des Ofens (Fig. 109 und 110) ist in seiner ganzen Länge unter $9^1/_2{}^0$ nach der Arbeitsöffnung zu geneigt, neben der sich das Schürloch an derselben Seite befindet, da der für 3 Fuss lange Holzscheite berechnete Feuerraum an der Langseite liegt. Die Herdsohle besteht aus feuerfestem Thon und ist nach der Mitte zu gekümpelt. In der Mitte der Arbeitsöffnung ist eine gusseiserne Platte angebracht, die sich für den Abfluss des Bleis nach aussen rinnenartig gestaltet, dessgleichen ein eiserner Bügel als Stützpunkt für das Gezähe.

In den abgekühlten Ofen wird eine Charge von $3^1/_2$ Ctr. (auf den Raibl'schen Hütten $7^1/_2$ Ctr.) auf dem hinteren Theil der Herdsohle, der Feuerbrücke *c* gegenüber ausgebreitet und unter häufigem Krählen langsam abgeröstet, bis die Schwefelflämmchen verschwinden und die Masse sich wie trockener Sand verhält, was meistens in drei Stunden eintritt. Es wird dann stärkeres Feuer gegeben und mit dem Abfliessen des Bleis beginnt das Bleirühren. In dieser Periode sorgt man dafür, dass durch anhaltendes Durcharbeiten sämmtliche Theile des Röstgutes bei höherer Temperatur aufeinander wirken können. Beim Nachlassen der Bleiausscheidung steigert man die Hitze, bis nach 5 bis 6 Stunden die Reaktion aufhört. Das während dieser Periode aus dem Ofen in einen eisernen



Horizontalschnitt. Längenschnitt.
Fig. 109 u. 110. Kärnthner Bleiflammofen.

Kessel *g* laufende Blei, etwa die Hälfte der Metallausscheidung, ist besonders rein (Rührblei, Jungfernblei). Im Handel ist es bekannt als „Villacher Blei"; nach Michaelis enthält es:

Sb	0,0052	%
Zn	0,0032	„
Fe	0,0025	„
Cu	0,0021	„

Das Röstgut, nunmehr nur Bleioxyd und Bleisulfat enthaltend, wird auf einen Haufen gesetzt und mehrere Schaufeln mit glühenden Holzkohlen aus dem Feuerraum darunter gemischt. Bei abermals gesteigerter Temperatur beginnt jetzt das Bleipressen und wird fortgesetzt, bis nach 3 Stunden unter wiederholtem Durcharbeiten mit Kohlen die zweite Hälfte des Bleis, das Pressblei, gewonnen ist. Dieses ist weniger rein, weil bei der gesteigerten Temperatur auch fremde Metalloxyde reducirt werden. Die ganze Charge dauert etwa 12 Stunden. Von dem Bleigehalt der Erze werden etwa 65 Proc. ausgebracht; von den fehlenden 35 Proc. findet sich die Hälfte in den Rückständen, die andere Hälfte ist grösstentheils durch Verdampfen in Verlust gegangen. Die Rückstände werden durch Aufbereitung angereichert und in denselben Oefen auf Krätzblei verarbeitet.

Man hat Oefen mit Doppelherd versucht, wo auf dem oberen Herde die Röstung, auf dem unteren die Bleigewinnung vorgenommen wurde. Dieselben haben sich aber nicht bewährt, weil die Feuerung nicht der subtilen Röstung entsprechend geleitet werden konnte.

Auf anderen Hütten in Kärnthen verfährt man so, dass zwei Partieen Erz nacheinander im selben Ofen auf Rührblei, und dann die Rückstände vereinigt auf Pressblei verarbeitet werden. — Der Kärnthener Bleiflammofenprocess ist mit einigen Modifikationen in Amerika auf den Hütten zu South-West-Missouri (B. u. H.Z. 1875) und in Belgien eingeführt worden.

Auf den Hütten der Nouvelle Montagne zu Engis in Belgien führt man den Kärnthener Process mit reinen und reichen Erzen (93,56 Proc. Bleiglanz, 3,74 Proc. Blende, 2,31 Proc. Schwefelkies. 0,35 Proc. Calciumcarbonat und Spuren von Silber) in einem mit Steinkohlen geheizten Flammofen aus. Alle 12 Stunden wird eine Charge von 625 kg verarbeitet. Die Masse nimmt nach vierstündigem Rösten eine teigige Beschaffenheit an. Von da an verstärkt man nach und nach bis zum Ende das Feuer und setzt wiederholt Kohlen auf dem Herde zu. Das in den Kessel fliessende Blei wird, vor dem Vergiessen in Blöcke, geschäumt und die Schaumschlacke vom Bleibade immer wieder in den Ofen gegeben. Man zieht es vor, die Charge nicht vollständig zu erschöpfen, sondern verarbeitet die Rückstände, zu denen auch eine Quantität Stein und Flugstaub aus diesem Processe kommen, mit etwa 20 Proc. Blei in niedrigen Schachtöfen.

2. Der englische Bleiflammofen-Process. In England und Irland wird ein an den verschiedenen Punkten etwas modificirter Bleigewinnungsprocess durchgeführt, der im wesentlichen auf dem Röstreaktionsverfahren beruht. Es ist auf grosse Produktionen abgesehen. Die Flammöfen erhalten desshalb bedeutende Dimensionen. Charakteristisch für den Process ist, dass man die Temperatur von vorn herein rasch steigert und die Masse nach dem Schmelzen mit Kalk ansteift. Dann wird die Temperatur bis zur Beendigung der Charge abwechselnd erniedrigt und erhöht, und so die Reaktion im Gange gehalten.

Die von Percy beschriebene Bleiarbeit im Flintshire-Ofen zu Bagilt bei Holywell in Nordwales ist typisch für das englische Verfahren. Der Flammofen hat auf jeder Seite drei Arbeitsthüren. Nach der mittleren in der Vorderwand fällt das konkave Herdbett von hinten und von den Seiten in einen Sumpf ab, aus dem das angesammelte Blei in einen eisernen Kessel abgestochen wird. Der Herd ist von einem niedrigen flachen Gewölbe überspannt, welches über der Mitte des Herdes mit einem Chargirtrichter versehen ist. Der Rost an der einen, und die beiden Füchse an der gegenüberliegenden Breitseite des Ofens sind nicht ganz symmetrisch zur Mittellinie angeordnet, sondern etwas mehr nach hinten, damit die Flamme nicht so stark auf das Bleibad im Sumpfe einwirke.

Der Process erfordert reine, besonders von leicht reducirbaren, fremden Metallen freie Erze. Die zu Bagilt verarbeiteten entsprechen dieser Bedingung durchaus; sie enthalten;

Schwefelblei	89,95 %
Schwefelzink	0,99 „
Bleioxyd	5,15 „
Kalk	0,65 „
Eisenoxyd	0,29 „
Thonerde	0,13 „
Kohlensäure	1,62 „
Unlösliches	0,85 „
	99,63 %

In den von der letzten Arbeit noch rothglühenden Ofen wird eine englische Tonne (1016 kg) Erz durch den Chargirtrichter eingesetzt, auf dem Herde ausgebreitet und 1½ Stunden lang unter Luftzutritt unter beständigem Krählen geröstet, wobei — unter Regulirung durch den Schieber — die Hitze soweit gesteigert wird, als es ohne Schmelzung der Masse angeht. Hierauf wird der Rost gereinigt, das Feuer verstärkt und bei geschlossenen Thüren innerhalb einer halben Stunde die Post zum Schmelzen gebracht. Allmählig treten die vorerwähnten Reaktionen zwischen Bleisulfat, Bleioxyd und Schwefelblei ein, wobei unter lebhaftem Aufschäumen in Folge der Entwickelung von schwefliger Säure viel Blei reducirt wird und in den Sumpf abfliesst. Man wirft jetzt einige Schaufeln gelöschten Kalk in den Ofen. Durch das Oeffnen der Thüren, das Verdampfen des Wassers und die Zerlegung des Calciumoxydhydrates tritt rasch eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein. Die erstarrenden Massen werden durch das Aufblähen des gut untergearbeiteten Kalkes locker. Man häuft sie nahe vor der Feuerbrücke auf, röstet auf's neue etwa eine Stunde und bewirkt dann durch erneutes Einschmelzen eine zweite Bleiausscheidung. Es folgt dann noch eine dritte Röst- und eine dritte Reaktionsperiode. Das Blei wird in den Kessel abgestochen, unter Aufwerfen von Kohlenschlacken und glühenden Kohlen mittels durchlöcherter flacher Eisenschaufeln geschäumt und dann in Barren gegossen. Der Bleischaum kommt zur nächsten Charge in den Ofen zurück. Die bleireiche Schlacke (grey slag) wird nochmals angesteift aus dem Ofen gezogen und in Wasser gekühlt, um später im Flammofen mit Eisenzuschlag verschmolzen zu werden. Sie enthält noch gegen 50 Proc. Blei. Ein Theil derselben wird zur Herstellung und Ausbesserung der Herdsohle verwendet, wozu sie besonders geeignet ist.

Es wird vielfach angenommen, dass im Anfange des Processes, so lange Schwefelblei im Ueberschusse vorhanden ist, auch eine Zerlegung nach der Formel

$$2\,PbS + PbSO_4 = Pb + Pb_2S + 2\,SO_2$$

stattfände. Die Existenz von Halbschwefelblei ist jedoch nach Percy u. a. zweifelhaft, da sich Blei und Schwefelblei in verschiedenen Verhältnissen zu scheinbar homogenen Massen zusammenschmelzen lassen, die sich beim langsamen Erkalten in PbS und Pb sondern. Es wird sich damit wohl ähnlich verhalten wie mit Halbschwefeleisen, Halbschwefelnickel etc. (vrgl. Seite 4).

Die Verarbeitung einer Charge von 1016 kg erfordert etwa 6 Stunden bei einem Kohlenverbrauch von ca. 700 kg. Die Ver-

luste sind wesentlich grösser als beim Kärnthener Process, besonders durch Verdampfen. Sie betragen 8 bis 14 Proc.

Englisches Flammofenblei enthält nach Michaëlis:

Cu	0,0034 %	0,0094 %	0,0758 %
Sb	0,0046 „	0,0021 „	0,0032 „
Fe	0,0012 „	0,0015 „	0,0022 „
Zn	0,0070 „	0,0010 „	0,0032 „
Ag	0,0035 „	0,0008 „	0,0020 „

Im südlichen Spanien wird in einem eigenthümlich konstruirten und mit Ginstergestrüpp geheizten Ofen (Boliche) in ähnlicher Weise, mit nur einmaligem Einschmelzen und Verarbeiten der Rückstände im Schlackenherde, Blei gewonnen (Rev. univ. d. Min. **1861**, 297).

3. **Der französische Bleiflammofen-Process.** Dieser früher zu Poullaouen in der Bretagne — auch in Savoyen, Belgien, auf dem Oberharz zu Stollberg u. a. a. Orten — ausgeführte Process steht gegenwärtig nicht mehr in Anwendung, beansprucht aber doch noch ein gewisses theoretisches Interesse, da nach demselben kieselsäurereichere Erze (mit 5 bis 7 Proc. SiO_2) durch Röstreaktions- und nachfolgende Reduktionsarbeit unter möglichster Erschöpfung der Rückstände wie beim Kärnthener Verfahren behandelt wurden. Man röstete zu Poullaouen Chargen von 1300 kg in einem verhältnissmässig kleinen Flammofen bei sehr niedriger Temperatur langsam ab, um die Bildung von Bleisilikat zu vermeiden und erzeugte so einen grossen Ueberschuss von Bleisulfat, der bei der Reaktion mit Schwefelblei viel Bleioxyd lieferte:

$$PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + 4\,SO_2.$$

Man gab dann einen geringen Kohlenzusatz, der nur einen Theil des überschüssigen Bleisulfats zu Schwefelblei reducirte, welches sich wieder mit Bleisulfat und Bleioxyd in der bekannten Weise zersetzte. Bei einem Ueberschuss von Kohle entsteht nach Gay-Lussac in dunkler Rothglut nur Schwefelblei und Kohlensäure ($PbSO_4 + 2\,C = PbS + 2\,CO_2$). — Bei diesem Verfahren ging etwa ein Zehntel des Bleigehaltes verloren.

4. **Bleiflammofen-Process auf der Friedrichshütte in Oberschlesien.** Auf diesem fiskalischen Werke sucht man die Vortheile des Kärnthener und des Englischen Verfahrens sich zu Nutze zu machen: langsames Rösten bei niedriger Temperatur einerseits, und grosse Produktion andererseits, zugleich Ansteifen der Masse mit Kalk und Verzichten auf das Erschöpfen der Rückstände im Flammofen, die wie alle ärmeren Schliche viel vortheilhafter im Schachtofen verarbeitet werden. Auch auf den Hütten am Bleiberge in Belgien hat man einen ähnlichen Weg eingeschlagen, sich aber mehr dem englischen Verfahren genähert.

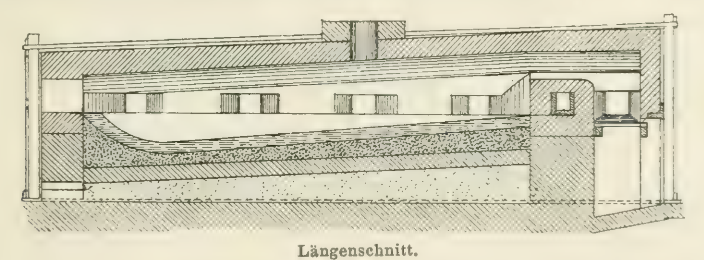
Auf der 1786 gegründeten Friedrichshütte bediente man sich anfangs des mannigfach modificirten Niederschlagsprocesses, bis 1861 zugleich mit dem Pattinsoniren der Flammofenprocess eingeführt wurde, der durch den Bergrath Teichmann zu grosser Vollendung gebracht worden ist (Z. f. B. H. u. S., Bd. **13, 14, 15, 19**).

Die auf der Friedrichshütte verarbeiteten Erze sind frei von Kupfer, Arsen, Antimon und ihrer ganzen Zusammensetzung nach

vorzüglich für den Röstreaktionsprocess geeignet, da sie direkt reaktionsfähiges Bleioxyd und Bleisulfat in ziemlicher Menge enthalten. Zwei Durchschnittsproben des Erzes zeigten z. B. folgende Zusammensetzung:

	Paul-Richard-Grube.	Friedrichsgrube.
Kieselsäure	0,826 %	0,570 %
Thonerde	0,540 „	0,198 „
Calciumcarbonat	0,715 „	0,576 „
Magnesiumcarbonat	0,663 „	0,354 „
Eisenoxydulcarbonat	0,239 „	1,121 „
Zinkcarbonat	2,753 „	0,298 „
Bleicarbonat	44,951 „	23,601 „
Bleisulfat	9,279 „	11,531 „
Schwefelblei	39,3207 „	61,412 „
Schwefelsilber	0,0283 „	0,05472 „
Sonstige Bestandtheile	0,685 „	0,085 „
	100,0000 %	99,80072 %
Bleigehalt —	75,312 „	79,373 „

Die sechs — wenig vom Flintshireofen verschiedenen — Flammöfen waren anfangs zur Verarbeitung von Chargen zu 2000 kg eingerichtet; 1870 wurden aber grössere gebaut, welche 3750 kg Erz fassen und davon jeder 13 Chargen in der Woche verarbeiten. Die Einrichtung eines Flammofens zeigen die Figuren 111, 112, 113 u. 114.



Längenschnitt.

Horizontalschnitt.

Fig. 111 u. 112. Bleiflammofen auf der Friedrichshütte.

Die Erze werden unter 5 mm Korngrösse zerkleinert und nach zwei Gesichtspunkten gattirt: erstens soll der Silbergehalt im Werkblei, in Hinsicht auf das nachfolgende Patinsoniren, möglichst konstant ausfallen, und zweitens trachtet man das Verhältniss von Schwefelblei und Bleioxyden so zu gestalten, dass in der Röstperiode die Erzielung eines für die Reaktionen:

$$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$$

$$\text{und } PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$$

günstigen Gemenges in kürzester Frist erreicht werden kann. Der Ofen wird bei geschlossenem Fuchsschieber durch einen Trichter von

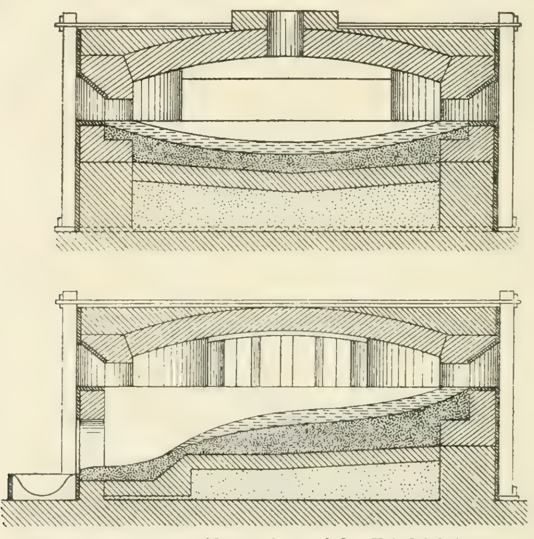


Fig. 113 u. 114. Bleiflammofen auf der Friedrichshütte. Querschnitte.

oben her beschickt und nachdem das Erz 3 bis 4 Zoll hoch gleichmässig ausgebreitet ist, erfolgt eine langsame Röstung in dunkler Rothglut, in welcher zwar Blei schmilzt, aber Bleiglanz sich noch nicht erweicht. Während dieser Zeit wird mit ausgesiebten Kokscindern aus dem Aschenfall geheizt, weil diese am wenigsten reducirende Gase geben. Der Fuchsschieber ist nicht weiter geöffnet, als nöthig ist, um die frei werdende schweflige Säure durch den Fuchs entweichen zu lassen. Das Wenden der Röstpost erfolgt während der 3 bis 4 Stunden dauernden Röstperiode 8 bis 9 Mal in der Regel in Pausen von 20 bis 25 Minuten.

Das Feuer wird alsdann auf dem gereinigten Rost stärker angeschürt und bei allmählig weiter geöffnetem Fuchsschieber beginnt die Reaktions- oder Schmelzperiode, in der die Massen mit Kratzen fleissig durchgearbeitet, auch mit Wendeschaufeln umgestochen werden. Der Ofensumpf füllt sich nun im Verlauf von 1 bis 1 ¼ Stunden durch das ihm ununterbrochen zuströmende Blei, welches in den Gestübbeherd abgestochen und durch Polen mit Steinkohlengrus gereinigt wird. Hierauf kellt man es in Muldenformen aus. Man vermeidet ein Flüssigwerden der Massen, wenn sie sich zu sehr erweichen, indem man sie mit pulverförmig gelöschtem Kalk ansteift, und

behandelt so auch die an den Rändern des Herdes abfliessenden Theile der Beschickung, die sofort auf den Herd zurückgegeben werden.

Der Ofen ist während der Reaktionsperiode bei völlig geöffnetem Fuchsschieber ganz mit Bleidämpfen gefüllt. Die reichlich durch die offenen Arbeitsthüren eintretende Luft befördert den Fortgang der Röstung, erniedrigt aber allmählig die Temperatur auf dem Herde so weit, dass bei geschlossenen Thüren und entsprechend geöffnetem Fuchsschieber wieder stark gefeuert werden muss. Hierbei reducirt die russende Steinkohlenflamme einen Theil des überschüssigen Bleisulfats zu Schwefelblei, worauf in der zweiten Reaktionsperiode aufs neue reichlich Blei ausgeschieden wird und in 1 $^1/_2$ bis 2 Stunden den Sumpf füllt. In dieser Weise fährt man mit abwechselndem Oxydiren und Reduciren der Massen mindestens noch dreimal fort, wobei die Bleiabstiche natürlich immer geringer werden.

Der gesammelte Abstrich derselben, sammt den untergemengten Kleinkohlen, wird während des letzten Abschnittes der im Ganzen sieben Stunden umfassenden Schmelzperiode unter den noch vorhandenen Rest der Erzcharge gerührt und auf diese Weise noch etwas Blei ausgepresst. Hierauf zieht man die Rückstände im Gewichte von 200 bis 300 kg aus der mittleren Arbeitsöffnung der Hinterwand in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten eisernen Kasten aus, damit die Arbeiter durch die reichlich sich entwickelnden Bleidämpfe nicht geschädigt werden. Die Rückstände verarbeitet man auf der Friedrichshütte, wie schon bemerkt, im Schachtofen weiter, sie haben nach einer Analyse von Pietsch folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd . .	24,375 %	Calciumoxyd . .	11,190 %
Bleisulfat . .	13,269 „	Kohle	4,821 „
Bleisilikat ($PbSiO_3$) .	12,373 „	Thonerde und Manganoxydul .	Spuren
Zinkoxyd . .	22,857 „	Silber	0,015 „
Eisenoxydul .	8,957 „		99,680 %
Schwefeleisen .	1,823 „		

Das Silber geht hauptsächlich in das zuerst abgeschiedene Blei. Bei der Verarbeitung einer Charge von 2000 kg ergaben z. B. die einzelnen Abstiche folgende Mengen von Blei und Silber:

I. Abstich	440 kg	Blei mit	0,1445 %	Silber
II. „	368,5 „	„ „	0,1210 „	„
III. „	261 „	„ „	0,1095 „	„
IV. „	133 „	„ „	0,0995 „	„
V. „	106,5 „	„ „	0,1035 „	„
	1309 kg	Blei mit	0,12299 %	Silber

Zur Zeit als noch die kleineren Flammöfen in Betrieb waren, wurde von dem Metallgehalt der Erze 87,49 Proc. Blei und 99,9156 Proc. Silber im Flammofen und gegen 8 Proc. Blei aus den Rückständen und dem Hüttenrauch ausgebracht, so dass der Gesammtverlust an Blei 4,5 Proc. beträgt. Zur Verarbeitung von 1000 kg bleiischer Geschicke, die im Flammofen 638,4 kg Werkblei und 159,2 kg Rückstände mit 38,8 Proc. Blei und 0,0135 Proc. Silber lieferten, waren 460 kg Kohlen und 100 kg gebrannter Kalk erforderlich.

5. Der cornwaller Process. Dieses Verfahren findet Anwendung zur Verhüttung unreinen, Kupfer und Antimon haltenden, Bleiglanzes und ist dadurch charakterisirt, dass man die Röst- und Schmelzarbeit nacheinander in zwei verschiedenen Flammöfen vornimmt und im letzten Stadium des Processes die Bleiausscheidung durch Zusatz von Anthracit und Eisen befördert. Es handelt sich also nicht um eine reine Röstreaktionsarbeit, sondern um eine Verbindung derselben mit dem Niederschlagsverfahren.

Im Röstofen (calciner) werden nach Percy Chargen von 1334 kg in 15 bis 20 Stunden — unter Zusatz von Kalk, um das Sintern zu verhüten — geröstet, wobei die Post in Zwischenräumen von einer Stunde durchgekrählt wird. Man verbraucht auf 1000 kg Erz 286 kg Kohlen. In den Schmelzofen (flowing furnace) setzt man 2134 kg geröstetes Erz, schmilzt die Charge bei geschlossenen Thüren in zwei bis drei Stunden ein und sticht alsdann bei reichen Erzen schon Blei ab. Hierauf steift man die flüssige Masse durch Einrühren von Kalk und Anthracit an, giebt 50 bis 100 kg Eisenabfälle in den Sumpf und schmilzt zum zweiten Male ein. Etwa noch unzersetzter Bleiglanz und durch Kohle aus Bleisulfat reducirtes Schwefelblei wird hierbei durch Eisen zersetzt: $PbS + Fe = Pb + FeS$. Beim Abstich sammelt sich im Vortiegel Blei und Stein, welcher den grösseren Theil des Kupfers aufgenommen hat. Die Schmelzperiode dauert ungefähr 8 Stunden und erfordert 380 bis 430 kg Kohlen auf 1000 kg Erz.

III. Verhüttung der Bleierze in Schachtöfen.

Bei weitem die meisten Bleierze werden im Schachtofen verhüttet, der sich für alle eignet; da aber für reine, reiche, kieselsäurefreie Erze Herd- und Flammöfen zweckmässiger sind, fallen dem Schachtofen meist die unreinen, gemischten und ärmeren Erze, sowie Rückstände und Abgänge von Herd- und Flammofenprocessen, bleihaltige Abfallprodukte von der eigenen Arbeit, Flugstaub, Gekrätz u. drgl. m. zu. Die dem Schachtofen zugeführten Erze gehen meist durch die Aufbereitung. Man kann nun zwar wegen seines hohen spec. Gewichtes (Bleiglanz sp. Gew. 7,5 gegen Kalkspath mit 2,7 und Schwefelspath mit 4,5): einen sehr reinen Bleiglanzschlich herstellen, allein es ist zweckmässig — je nach der Natur des Erzes — bei einer gewissen Anreicherung (40 bis 70 Proc. Blei) stehen zu bleiben, weil darüber hinaus die Verluste, besonders an Silber, enorm wachsen.

Am häufigsten wird in Schachtöfen die Röstreduktionsarbeit (die ordinäre Bleiarbeit) ausgeführt, wobei die vorher in besonderen Apparaten abgerösteten Erze verschmolzen werden; doch behauptet sich daneben auch noch die Niederschlagsarbeit, bei der man die rohen Erze im Schachtofen durch Eisen zerlegt.

A. Die Niederschlagsarbeit.

Die Niederschlagsarbeit hatte früher grössere Verbreitung als gegenwärtig. Bereits vor einem Menschenalter hat dieser Process in Přibram und Tarnowitz der ordinären Bleiarbeit beziehungsweise Flammofenprocessen Platz machen müssen; er spielt aber noch eine grosse Rolle auf dem Oberharz, in Spanien und Nordamerika.

Bei der Niederschlagsarbeit liefern die Erze ohne weitere Vorbereitung in einer Operation Werkblei und da bei der jetzt üblichen Ausführung das zur Entschweflung des Bleiglanzes dienende Eisen im Ofen selbst aus Zuschlägen reducirt wird, erscheint der Process auf den ersten Blick sehr einfach. Trotzdem ist er seiner augenscheinlich vortheilhaften Seiten ungeachtet im Abnehmen. Als Hauptvortheile sind zu erwähnen, dass ein rasches Bleiausbringen bei geeigneten Erzen mit geringen Verlusten stattfindet; namentlich liefert die Niederschlagsarbeit bei kieselsäurereichen Erzen arme Schlacken, die gleich abgesetzt werden können.

Dagegen ist als grosser Nachtheil zu betrachten, dass bei der Zerlegung des Bleiglanzes durch Eisen die Reaktion

$$PbS + Fe = Pb + FeS$$

nicht glatt verläuft, sondern viel Blei mit in den Stein geht. Nur bei der Anwendung hoher Temperaturen, welche aber wieder die Bleiverflüchtigung begünstigen, kann dieser Vorgang etwas beschränkt werden. Theoretisch müsste nach obiger Formel 1 Theil Eisen nahezu 3,7 Theil Blei ausscheiden. Die praktischen Erfahrungen auf dem Oberharze haben aber als günstigstes Verhältniss die Erzeugung von 5 Th. Werkblei auf 4 Th. Stein ergeben, wobei früher etwa zwei Drittel des Bleis zur Ausscheidung gelangten, wenn auf 1 Atom Blei 1 Atom Eisen angewandt wurde. Wenn weniger Eisen für die Zersetzung zur Verfügung steht, wird der Stein zu bleireich; bei Einwirkung von mehr Eisen wird zwar absolut etwas mehr Blei ausgeschieden, die Menge desselben steht aber bei Anwendung von metallischem Eisen in keinem Verhältniss zu dem Mehraufwand, abgesehen davon, dass der Stein silberreicher ausfällt. (B.H.Z. **1860**. 165). Seitdem das Eisen im Ofen durch Reduction aus den Zuschlägen abgeschieden wird, hat sich dieses Verhältniss wesentlich günstiger gestaltet (vrgl. S. 414 u. 415.) Kupfer sammelt sich auf alle Fälle im Stein und bei einem Gehalt der Erze an Silber auch ein grosser Teil von diesem. Die wiederholten Röst- und Schmelzoperationen, welche zur weiteren Verarbeitung des Steins nötig sind, wiegen leicht die in Wegfall gekommene Erzröstung auf. Wenn die Erze Eisenkies, Zinkblende und Schwefelverbindungen von Antimon und Arsen enthalten, wird durch Zerlegung derselben der Verbrauch an Eisen und der Steinfall entsprechend vergrössert und die ausgeschiedenen Metalle verunreinigen das Blei, oder reissen, soweit sie flüchtig sind, Silber und Blei mit sich fort in den Flugstaub. Zinkblende zeigt sich besonders lästig, indem sie theils zur Entstehung von Ofenbrüchen Veranlassung giebt, theils einen unreinen Schmelzgang bewirkt, und bei grösseren Mengen wie beim Kupferschmelzen zur Bildung von Skumnas (Schaumsteinen) (vrgl. Seite 275) führen kann.

Der Stein wird an einigen Orten noch in Haufen oder Stadeln geröstet; wo aber ein rationeller Betrieb herrscht, röstet man den Stein in Kilns ab und kann so, wenn derselbe durch Erzeugung in hoher Temperatur bleiarm ist, sämmtlichen Schwefel als Schwefelsäure nutzbar machen, während man beim Abrösten des Bleiglanzes für sich den Schwefel ganz verloren geben muss. Zugleich bildet der geröstete Bleistein, wegen seines hohen Gehaltes an lockerem Eisenoxyd, einen vorzüglichen Zuschlag bei der Niederschlagsarbeit.

Früher wandte man Schmiedeeisen in kleinen Stücken oder granulirtes Roheisen an; jetzt stellt man das Eisen im Ofen selbst her durch Reduction von eisenreichen Zuschlägen, als da sind: Eisensteine, Eisenfrischschlacken, Schlacken von Kupfersteinschmelzen, geröstete Bleisteine, Kiesabbrände u. drgl. Die Wirkung dieser oxydischen Zuschlagmittel beim Schmelzprocess ist eine komplicirtere als die vorher dargelegte des metallischen Eisens. Da das Eisenoxydul nur bei höherer Temperatur in der Nähe des Formhorizontes reducirt wird, so muss einerseits die Beschickung eine entsprechend schwerschmelzige bei grösserer Ofenhöhe sein, damit das Material gehörig vorbereitet in den Schmelzraum gelangt, während andererseits, zur Vermeidung von Eisensauen, nicht mehr Eisen reducirt werden darf als der Stein aufgelöst halten kann, wonach sich die Windpressung und die übrigen Verhältnisse des Ofens zu richten haben. Mitte der dreissiger Jahre wurden auf dem Harz mit Rast versehene Bleischmelzöfen (ähnlich den Eisenhohöfen) versucht, welche diesem Zwecke nicht entsprachen. Die gewöhnlich gewählte Silicirungsstufe der Schlacke ist dem Bisilikat nahe; bei ihrer hohen Bildungstemperatur hat man einen reinen Schmelzgang, und die Zersetzung des Schwefelbleis durch das in feiner Vertheilung reducirte Eisen geht gut von statten. Das der Reduction entgangene Eisenoxydul spielt eine wichtige Rolle bei der Bildung der Schlacken, in denen ein gewisses Verhältniss zwischen Kalk-, Eisenoxydul- und Thonerdesilikat obwalten muss (vrgl. Seite 8 und 457); zugleich bewirkt es die Ausscheidung von verschlacktem Bleioxyd.

Ein Kalkgehalt der Erze ist erwünscht; erforderlichen Falles müssen kalkhaltige Zuschläge gegeben werden, um das specifische Gewicht der Schlacke so weit zu erniedrigen, dass sie sich leicht vom Stein abtrennt. Schwerspath ist besonders lästig bei der Niederschlagsarbeit, da Schwefelbarium theils in den Stein eingeht, theils durch Eisen entschwefelt als Baryt die Schlacke beschwert.

Am besten zu verhütten sind Erze in Stücken, sie müssen aber vielfach in Schlichform aufgegeben werden und bedürfen dann, um dem Wind den Durchgang zu gestatten, einer Auflockerung, wozu nach Möglichkeit reiche — in Ermanglung derselben auch arme — Schlacken der eigenen Arbeit genommen werden. Der Eisenoxydulgehalt derselben kommt für die Zersetzung des Bleiglanzes kaum in Betracht, da nur wenig davon reducirt werden kann; auch können sie keine chemische Wirkung bei der Schlackenbildung haben: sie dienen nur als Solvirungsmittel und sind beim Verschmelzen von thonerdereichen oder zinkischen Erzen besonders reichlich anzuwenden. Je basischer und lockerer die eisenhaltigen Zuschläge sind, wie z. B. Garschlacken vom Eisenfrischen und Extraktionsrückstände von Kiesabbränden, desto energischer wirken sie auf die Zersetzung des Bleiglanzes und auf die Ausscheidung verschlackten Bleis.

Kalk scheidet bei hoher Temperatur nicht nur Bleioxyd, sondern auch Eisenoxydul aus der Schlacke aus, und wirkt so indirekt auf die Zersetzung des Bleiglanzes; seine direkte Einwirkung bei Luftzutritt unter Gypsbildung fällt weniger ins Gewicht. Eisenoxyd als solches reagirt etwas auf Bleisulfid unter Bildung von schwefliger Säure, Eisenoxydul und Bleisulfat, welches letztere mit

unzersetztem Bleiglanz ($PbSO_4 + PbS = Pb_2 + 2\ SO_4$) Blei ausscheidet. Daneben finden auch untergeordnet im Ofen Röstreaktionsprocesse statt und etwas Bleisulfid wird durch Kohle reducirt, was auf die Verminderung des Eisenverbrauches hinwirkt. Alle oxydischen Bleierze und Hüttenprodukte der Beschickung wirken in derselben Richtung, und um davon Vortheil zu ziehen, röstet man an manchen Orten die Erze theilweise ab.

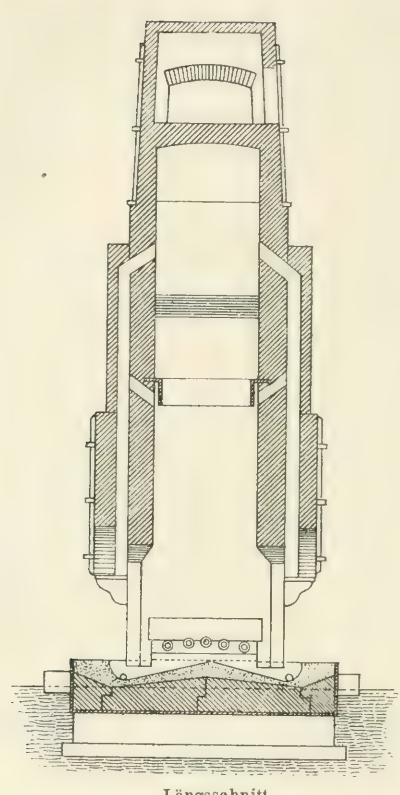
1. Die oberharzer Hüttenprocesse. Die Niederschlagsarbeit ist auf dem Oberharz bereits 1773 eingeführt worden und bedeutete damals gegenüber der mangelhaften Verhüttung der vorgerösteten Erze in Krummöfen eine wesentliche Verbesserung, wenngleich die seit 1865 eingeführte und gegenwärtig angewandte Methode sie in der damaligen Form als recht unvollkommen erscheinen lässt. In der ersten Zeit benutzte man ein- und zweiformige Sumpföfen von circa 20 Fuss Höhe, in denen sehr sonderbar (säulenförmig) aufgegeben wurde. Das Brennmaterial kam an die Vorderwand, die Beschickung an die Rückwand (Formwand). Zur Zerlegung wurde metallisches Eisen zugeschlagen. Die Reduction war unvollkommen. Man schmolz mit 10 bis 12 Zoll langer (aus der Beschickung gebildeter) Nase, deren Erhaltung viel Aufmerksamkeit erforderte, und brachte beim Erzschmelzen etwa 60 Proc. des in den Erzen enthaltenen Bleis aus; dabei fiel ein Stein mit über 20 Proc. und eine Schlacke mit 5 Proc. Bleigehalt.

Der Stein wurde in Haufen geröstet und mit sauren Schlacken — zur Bindung des Eisens — 4 bis 5 Mal in Krummöfen durchgesetzt, worauf er auf 25 Proc. Kupfer angereichert der Altenauer Hütte zur Kupferarbeit übergeben wurde.

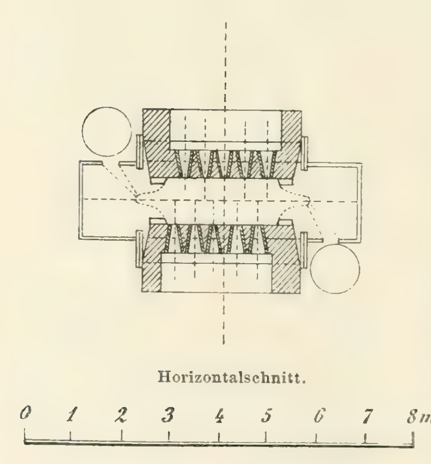
In den dreissiger und vierziger Jahren würden Versuche mit der Röstreaktionsarbeit in englischen und französischen Flammöfen angestellt, die aber wegen des hohen Gehaltes der Erze an Kieselsäure fruchtlos blieben; auch hatte man schon angefangen, das Eisen für den Niederschlagsprocess im Ofen selbst zu erzeugen, ohne damit sonderlichen Erfolg zu haben, so lange Holzkohlen als Brennmaterial dienten. Erst nachdem diese durch Koks ersetzt waren, und die eisenreichen Schlacken vom Kupfererzschmelzen zu Oker*) als Zuschlag Verwendung fanden, trat mit der Einführung des Rachette-Ofens eine gänzliche Aenderung der Niederschlagsarbeit ein.

Dieser Ofen, der meist zu Blei- und Kupferschmelzprocessen (vrgl. Seite 277 u. Fig. 120 bis 124) Anwendung findet, unterscheidet sich von anderen Schmelzöfen durch seine oblonge Gestalt. Die Langseiten sind mit zwei Formreihen versehen und divergiren nach oben; die beiden Schmalseiten dienen als Arbeitsseiten. Der auf dem Harz eingeführte Ofen (Fig. 115 u. 116) ist im Lichten 7 Fuss 4 Zoll lang, 20 Fuss hoch und im Gestell 3 Fuss, an der Gicht $4^3/_4$ Fuss weit. Der Ofen besitzt auf jeder Längsseite 5,

*) Nach einer Analyse von Streng hatte die Schlacke 1865 folgende Zusammensetzung: SiO_2 — 16,95; FeO — 70,27; Al_2O_3 — 3,69; Kalk — 3,37; MgO — 1,30; CuO — 1,90; MnO — 0,07; CoO + ZnO — 0,98; S — 1,73 Proc.)



Längsschnitt.



Horizontalschnitt.

Fig. 115 u. 116. Rachetteofen.

also im Ganzen 10 Formen, welche divergirend gelegt sind. Der Durchmesser der Düse beträgt $1^3/_4$ Zoll und es wird mit 8 bis 10 Linien Quecksilberpressung geblasen. Der Ofen ist zum Abfluss der Schlacke beiderseits als Sumpfofen mit offener Brust zugestellt. Die Ofensohle fällt von der Mitte aus nach den beiden Sümpfen zu ab, die an ihrer tiefsten Stelle einen Stich haben. Die Formen sind so angeordnet, dass jede gleich hoch über der Ofensohle liegt. Der Ofen verlangt als Doppelofen vier Mann Bedienung. Die Formen sind als Wasserformen eingerichtet und das Gestell muss durch Kühlkästen geschützt werden.

So lange man fortfuhr nach alter Gewohnheit den Satz säulenförmig zu führen, erfolgte allerdings noch eine Schlacke von 1,5 bis 2 Proc. und ein Stein von 15 bis 20 Proc. Bleigehalt; sobald man sich aber entschloss, die Reductionskraft des Ofens ganz auszunutzen und die Beschickung sowohl wie den Koks schichtenweise zu setzen, ging der Bleigehalt der Schlacke auf 0,25 bis 0,75 und der des Steins auf 5 bis 10 Proc. herunter. Nach Einführung dieser Verbesserungen durch Beermann und Koch waren die Grundzüge der neueren Oberharzer Bleiarbeit, wie sie noch gegenwärtig besteht, festgelegt. Der letztere hat die dahin führende Entwicklung in der Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, Bd. **17**, 365 eingehend beschrieben. Wie ausserordentlich der neue Process dem alten überlegen war, geht aus den während des ganzen Jahres 1867 auf der Altenauer Hütte auf's sorgfältigste ausgeführten vergleichenden Schmelzversuchen zwischen den alten Sumpföfen und dem Rachetteofen hervor, deren Hauptresultate hier Platz finden mögen.

Die Beschickung beim Erzschmelzen bestand aus:

Neuer Process.			Alter Process.		
100	Ctr.	Erz,	100	Ctr.	Erz,
99,31	„	Okersche Schlacken,	11,61	„	Eisen,
24,26	„	Eigene Kupferschlacken,	28,70	„	Erzschlacken,
50,04	„	Erzschlacken vom alten Process,	129,96	„	Steinschlacken,
23,95	„	Steinschlacken,	4,23	„	bleiische Vorschläge.
6,62	„	bleiische Vorschläge.	274,50	Ctr.	
304,18	Ctr.				

An Brennmaterial wurden verbraucht für 100 Ctr. Erz:

Neuer Process	Alter Process
45,88 Ctr.	37,94 Ctr.

In 24 Stunden wurden verschmolzen:

Neuer Process	Alter Process
129,22 Ctr. Erz.	59,06 Ctr. Erz.

Beim Verschmelzen von 100 Ctr. Erz erhielt man an Produkten:

	Neuer Process	Alter Process
Werkblei	65,35 Ctr.	46,60 Ctr.
Bleistein	54,79 „	45,50 „
Hüttenrauch . . .	1,18 „	4,62 „
Ofenbruch . . .	0,66 „	2,37 „
Schur und Bühnen	0,29 „	0,44 „
Schlacken. . . .	184,65 „	176,59 „
	306,92 Ctr.	276,12 Ctr.

Von den in der Beschickung enthaltenen Metallen werden beim Erz und Steinschmelzen ausgebracht:

	Neuer Process	Alter Process
Silber	104,49 %	104,37 %
Blei	98,03 „	90,03 „

Nach dem Pattinsoniren erhielt man an Metall:

	Neuer Process	Alter Process
Silber	103,39 %	103,27 %
Blei	94,23 „	86,23 „

Ausserdem sind auf 100 Ctr. verschmolzenen Erzes ausgebracht:

	Neuer Process	Alter Process
Kupfer	138 Pfund	51,39 Pfund.

Ein weiterer Fortschritt wurde 1869 durch die Einführung des kombinirten Stein- und Erzschmelzens gemacht, indem man anfing, einen Theil der Unterharzer Kupferschlacken durch gerösteten Bleistein zu ersetzen. Diese Neuerung war von Wichtigkeit, da erstere nur in beschränkter Menge vorhanden waren und durch den Transport theuer wurden. Die Verwendung des Bleisteins führte sich bald auf allen Oberharzer Hütten ein und 1870 chargirte man nach Kerl zu

	Clausthal	Altenau	Lautenthal
Erz	100	100	100
Unterharzer Kupferschlacken .	60	87,3	115
Gerösteten Stein . .	51	50	56
Eigene Schlacken .	93	53,3	75
Krätzschlieg . . .	3	—	—
Krätzkupferschlacken	—	26,6	—
Vorschläge	—	4	—

Ein weiterer Vortheil liegt darin, dass etwa für die Hälfte des fallenden Bleisteins das erste Durchstechen beim Steinschmelzen erspart wird, indem er schon auf 6 Proc. Kupfer angereichert zur Steinarbeit

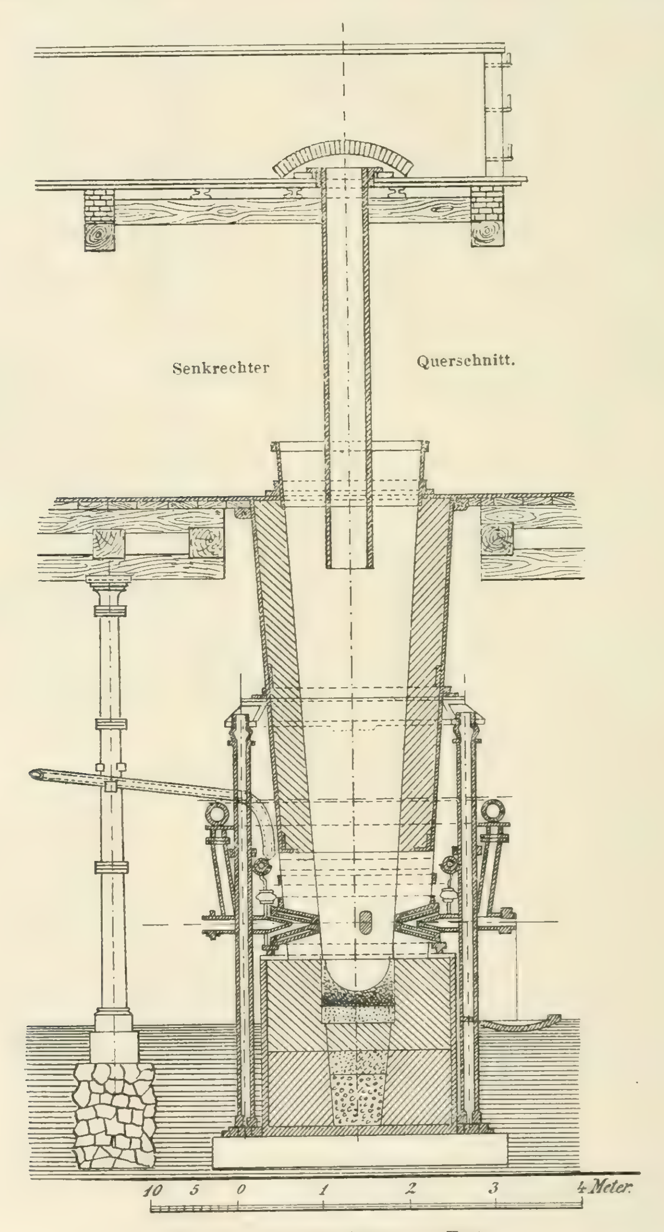


Fig. 117. Rundschachtofen von Kast.

kommt. Weiter darf man nicht gehen, damit nicht das Werkblei zu kupferreich werde. Seit 1879 hat man angefangen, unter Vergrösserung des Kalkzuschlages, die an Stelle der Unterharzer Kupferschlacken

getretenen oker'schen Extraktionsrückstände durch Eisenschlacken (Schweissofenschlacken, Frischofenschlacken, Walzsinter) zu ersetzen.

Der Rundschachtofen von Kast. Anfang der siebenziger Jahre ging man dazu über, auf dem Oberharz die in Freiberg und anderwärts bewährten Rundschachtöfen nach dem System Pilz (vrgl. Fig. 133 u. 134; 139 u. 140) einzuführen. Der achteckige und achtformige Tiegelofen von Pilz erwies sich aber für die strengflüssigen Oberharzer Erze als ungeeignet und er wurde desshalb von Bergrath Kast durch einige Modifikationen den Verhältnissen angepasst, indem er ein rundes Gestell von 0,9 bis höchstens 1 m Durchmesser mit nur vier Formen bekam. Die Fig. 117 zeigt einen solchen ganz freistehenden Ofen neuerer Konstruktion im Vertikalschnitt. Die Höhe vom Formmittel bis zur Gicht beträgt 5,6 m, die Tiefe des Herdes 0,75 m. Der Ofen ist als Tiegelofen zugestellt und besteht ganz aus Mauerwerk. Der obere Teil des Schachtes, aus gewöhnlichen Ziegeln gebaut, ist in einem Mantel von Kesselblech ausgeführt und ruht auf einem durch vier Säulen unterstützten Tragring. Auf einer den Sohlstein bedeckenden gusseisernen Sohlplatte, auf welche auch die Tragsäulen aufgeschraubt sind, ist der untere, ebenfalls von einem Blechmantel zusammengehaltene Theil des Ofens aufgeführt. Die Ausfüllung desselben von der Sohlplatte bis zur Gestübbesohle des Schmelzraumes aufwärts besteht der Reihe nach aus 65 cm Schlacke, 25 cm Lehm, 30 cm gewöhnliche Ziegel, 20 cm Quarzsand. Der Gestellraum bis 85 cm über den Formen wird aus feuerfestem Material hergestellt. An den Säulen ist auf Konsolen ein Windrohr und ein Wasserrohr gelagert: ersteres führt den symmetrisch vertheilten Düsen Wind von 25 cm Wasserpressung, letzteres das nöthige Kühlwasser zu. Der Ofenschacht zeigt nach oben eine starke Erweiterung auf 1,68 m, wodurch die Flugstaubbildung auf 1 Proc. beschränkt wird. Die Gichtgase werden durch ein 0,5 m weites, 0,8 m tief in die Gicht hineinreichendes Rohr abgezogen und in die Flugstaubkammern geleitet.

Auf den Oberharzer Hütten Clausthal, Lautenthal (die Röstreduktionsarbeit zu Altenau vrgl. Seite 446) werden gegenwärtig neben überseeischen Erzen Stufferze und Schliche des eigenen Reviers verarbeitet, welche man auf einen mittleren Gehalt von 56 bis 64 Proc. Blei und 0,1 Proc. Silber gattirt. Die Zusammensetzung der Oberharzer Schmelzerze wird wie folgt angegeben:

	Oberharzer Schliche nach Kerl	Stufferz von der Herzog August Grube nach Hampe	Schlich von der Herzog August Grube nach Hampe	Analyse der gemischten Erze zu Clausthal 1884 nach Kast
Blei	50,7 bis 73,6	73,514	68,776	62,3
Silber	0,185 „ 0,555	0,075	0,070	0,1
Kupfer	0,02 „ 0,6	0,457	0,656	0,41
Zink	0,31 „ 4,1	0,369	2,505	4,14
Antimon	0,02 „ 0,3	0,322	0,262	0,48
Eisen	0,4 „ 3,7	0,611	1,463	1,82
Schwefel	8,5 „ 14,2	14,335	17,042	12,63
Thonerde	0,07 „ 1,5	0,065	0,995	0,84
Kalk	0,2 „ 1,4	1,113	0,872	1,44

	Oberharzer Schliche nach Kerl			Stufferz von der Herzog August Grube nach Hampe	Schlich von der Herzog August Grube nach Hampe	Analyse der gemischten Erze zu Clausthal 1884 nach Kast.
Magnesia .	—	bis	—	0,084	0,047	0,23
Kieselsäure bezw. unlöslicher Rückstand	5,9	„	32,4	8,219	6,958	11,63
Kohlensäure	—	„	—	0,997	0,736	BaO — 0,47

Auf der Frankenscharner Silberhütte bei Clausthal befinden sich 9 Kast'sche Oefen, 1 achtformiger Pilzofen und 1 zwölfformiger Rachetteofen (B.H.Z. **1876,** 336). 1883 wurden 10200 ts Erz mit 9430 kg Silber und 6196 ts Blei verhüttet. Der Verfasser fand 1884, bei Gelegenheit seiner praktischen Arbeiten daselbst, folgende Zusammensetzung der Beschickung vor:

100	Ctr.	Erz (vrgl. vorstehende Analyse),
50	„	gerösteten Bleistein,
37	„	Steinschlacken,
50 bis 60	„	Schlacken der eigenen Arbeit,
6	„	Extraktionsrückstände von Oker,
27	„	Schweissofenschlacken,
2	„	Frischschlacken,
6 bis 8	„	Kalkstein,
0,42	„	Hüttenrauch,
0,36	„	Krätzschlich,
1,75	„	Bleiische Vorschläge (Glätte).

Der Kast'sche Ofen erfordert zum Abschmelzen von 100 Gewichtstheilen Erz 40 Th. Koks und 2 bis 3 Th. Holzkohle; es sind also ungefähr 15 Proc. der Beschickung an Brennstoff nöthig. Das Ausbringen beträgt etwa 60 Theile Werkblei, welches zu Altenau und Lautenthal der Zinkentsilberung unterworfen wird, sowie 70 Theile Bleistein.

Durch die verschiedenen, im Vorstehenden geschilderten Verbesserungen der Oberharzer Hüttenprocesse hat sich die Zusammensetzung des Schlichwerkbleis nicht unwesentlich geändert, wie aus den genauen Analysen von Hampe (Z. f. B. H. u. S. Bd. **18,** 195 ff.) zu ersehen ist. Für die Zeit vor Einführung der Rachetteöfen hat derselbe eine mittlere Zusammensetzung ermittelt:

Altes Schlichwerkblei
mittlere Zusammensetzung:

Blei	98,274 %
Kupfer	0,067 „
Antimon	0,500 „
Arsen	0,010 „
Wismuth	0,001 „
Silber	0,140 „
Eisen	0,003 „
Zink	0,003 „
Nickel	0,002 „
Kobalt	—
	100,000 %

Neueres Werkblei

	von Clausthal	von Lautenthal	von Altenau
Blei . . .	98,92944 %	98,96475 %	98,83781 %
Kupfer . .	0,1862 „	0,2838 „	0,2399 „
Antimon .	0,7203 „	0,5743 „	0,7685 „
Arsen . .	0,0064 „	0,0074 „	0,0009 „
Wismuth .	0,0048 „	0,0082 „	0,0039 „
Silber . .	0,1412 „	0,1431 „	0,1400 „
Eisen . .	0,0064 „	0,0089 „	0,0035 „
Zink . . .	0,0028 „	0,0024 „	0,0025 „
Nickel . .	0,0023 „	0,0068 „	0,0028 „
Kobalt . .	0,00016 „	0,00035 „	0,00019 „
Cadmium .	Spur	Spur	Spur
	100,00000 %	100,00000 %	100,00000 %

Die Zusammensetzung der aus diesen Produkten erhaltenen Raffinadbleie sind unter Raffination des Werkbleis mitgetheilt.

2. Die Bleigewinnung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die ausgedehnten silberreichen Bleierzlager, deren Ausbeutung die Ver. Staaten innerhalb 20 Jahren an die Spitze der bleiproducirenden Länder gebracht hat, liegen im Westen an der pacifischen Küste. Im Osten finden sich nur an wenigen Punkten Bleierze mit geringem Silbergehalt. Im Missouri-Distrikt wurde der Betrieb bereits um die Mitte des vorigen Jahrhunderts eröffnet und noch gegenwärtig ist das dort erzeugte Weichblei wegen seiner Reinheit unter den amerikanischen Bleisorten am meisten geschätzt. Am oberen Mississippi, hauptsächlich in der Umgegend von Mineralpoint in Wisconsin, liegt der sogenannte Galena-Distrikt. In diesen beiden Bergwerksbezirken ist besonders die Herdarbeit heimisch. Eine dritte Gruppe von Bleivorkommen längs des Alleghanygebirges, im zweiten Viertel dieses Jahrhunderts stark abgebaut, ist gegenwärtig fast verlassen. Ueberhaupt haben die Bergwerksdistrikte im Osten durch die reichen Funde im Westen sehr an Bedeutung eingebüsst. Sie liefern nur noch wenige Procente der Gesammtproduktion an Blei.

Die Entwicklung des Bleihüttenwesens der Ver. Staaten hängt auf's innigste mit der Ausbeutung der reichen Silbererzlager der Rocky Mountains zusammen. Der Anstoss wurde gegeben durch die Entdeckung der Goldschätze Kaliforniens und Colorados, sowie des silberreichen Comstock-Ganges in Nevada um die Mitte des Jahrhunderts. Beim Suchen nach edlen Metallen in den Regionen des Felsengebirges wurden die unedlen Metalle zunächst wenig beachtet. Man ging erst Anfang der sechziger Jahre dazu über, Bleierze ihres Silbergehaltes wegen zu verschmelzen, nachdem man durch vergebliche Versuche die Erfahrung gemacht hatte, dass eine Extraktion des Silbers durch den gewöhnlichen Amalgamationsprocess nicht thunlich war; aber das Ausbringen des Bleis war nur Mittel zum Zweck und musste es zum grössten Theil so lange bleiben, bis die abgelegenen Gegenden dem Eisenbahnverkehr erschlossen waren.

Ein bedeutungsvoller Schritt in dieser Richtung geschah 1869, als die beiden pacifischen Eisenbahnen zu einer ununterbrochenen Linie von New-York nach San Francisco verbunden wurden. Bis dahin trachtete man bei der Ausbeutung der Erzlager nur nach raschem Gewinn, wenig bedacht auf die Nachhaltigkeit des Betriebes und erzeugte mit den anfangs versuchten Herd-, Flamm- und Schachtöfen reiche Nebenprodukte und Rückstände, deren wiederholte Verarbeitung einer späteren Zeit zufällt. Bei ungünstigen Transportverhältnissen kam es vielfach vor, dass aus dem erschmolzenen Werkblei nur Silber und Gold gewonnen wurde, die Bleiglätte aber keine Verwendung fand.

Richter theilt über diese Verhältnisse mit (Z. f. B. H. u. S. **1877**), dass Erze auf den Hütten der „St. Louis Smelting and Refining Co.“ erst mit 100 Unzen (3100 g) Silber auf die Tonne zur Verhüttung genommen wurden; eine Vergütung für Blei fand dort erst bei einem Gehalte über 20 Proc. und in Salt Lake City erst über 32 Proc. statt. In San Francisco waren Erze unter 40 Proc. Bleigehalt überhaupt nicht verkäuflich. Seitdem hat sich vieles gebessert. Die Amerikaner bildeten sich rasch zu Hüttenleuten aus und mit dem Fortschreiten der Kultur nach dem Westen hat eine rapide Entwicklung des Bleihüttenwesens in den Staaten: Colorado, Utah, Nevada und anderen stattgefunden; doch hat es noch vielfach den ursprünglichen Charakter, wonach das Blei nur als Nebenprodukt des Silbers gewonnen wird, bewahrt.

Naturgemäss haben sich die Bleihütten an wenigen günstig gelegenen und von Eisenbahnen berührten Punkten zusammengezogen, wo ihnen Koks und andere Betriebsmittel zugeführt und die erzeugten Produkte nach den Märkten der Union oder nach den Raffinirwerken zu San Francisco und in den östlichen Staaten verfrachtet werden konnten. Unter diesen Centren ragen Leadville, Denver und Pueblo in Colorado, Salt Lake City in Utah und der Eureka-Bezirk in Nevada hervor.

Die Niederschlagsarbeit in Nordamerika. Die anfangs im Westen der Ver. Staaten eingeführte Herdarbeit wurde bald gänzlich verlassen und der Gebrauch des Flammofens ist sehr beschränkt geblieben, weil reiche, kalkige, kieselsäurearme Erze selten sind. Man bedient sich zum Schmelzen der Bleierze meist der Schachtöfen und hat die aus Europa überkommenen Typen zum Theil modificirt und selbständig entwickelt, wobei deutsche Hüttenleute, z. B. Arent aus Clausthal, wesentlich mitgewirkt haben.

Am häufigsten bedient man sich des Niederschlagsverfahrens, neben welchem aber die Röstreduktionsarbeit immer mehr an Boden gewinnt. Die Hauptgründe für die Einführung der Niederschlagsarbeit waren nach Raymond („Silver and Gold“ **1873**, 379) die hohen Arbeits- und Materialienpreise und das Vorwiegen der oxydischen Bleierze über die geschwefelten. Dazu kommt, dass der Aufbereitung der Erze noch nicht die genügende Aufmerksamkeit geschenkt wird. Zum Theil ist sie auch wegen Wassermangels unausführbar, doch haben viele der grösseren Werke schon jetzt gut eingerichtete Aufbereitungsanstalten. Vielfach verschmilzt man die Erze, wie sie von den Gruben kommen und stellt durch zweckentsprechende Gat-

tirung und eisenhaltige Zuschläge, soweit die Erze nicht selbst von oxydischen Eisenverbindungen begleitet sind, eine passende Schmelzbeschickung her. Die Arbeit gestaltete sich ziemlich einfach, so lange Erze aus den oberen Horizonten, in denen mehr oxydische Bleiverbindungen (Cerussit, Anglesit, Leadhilit) als geschwefelte vorkommen; sobald aber in grösserer Teufe der Bleiglanz überwog und sich grosse Mengen von Stein und eventuell Speise bildeten, traten die Schwierigkeiten der Arbeit hervor, an denen im Anfang viele Betriebe gescheitert sind, da die damaligen Hüttenleute den Erscheinungen mit mangelhaften Vorkenntnissen gegenüberstanden. Mit den Zwischenprodukten wusste man nichts anzufangen oder ihre komplicirtere Verarbeitung lohnte sich nicht, obgleich sie grosse Mengen Blei, Kupfer und Silber zurückhielten; auch erlitt man grosse Verluste durch die ganz fehlende oder nur mangelhafte Flugstaubkondensation. Nach den Mittheilungen von Raymond (Raymond's Report **1872, 1873** etc. und „Mining Industrie of the states and Territories of the Rocky Mountains") erreichte das Gewicht von Stein und Speise häufig das Gewicht des producirten Bleis und der Verlust durch diese Nebenprodukte, sowie durch den entweichenden Bleirauch betrug 1873 auf den Werken von Utah und Nevada mindestens 1302443 Dollars.

Betriebe in Utah, Nevada und Colorado. In Utah liegen die Bleigruben und Bleihütten südlich vom grossen Salzsee in einem Umkreise von etwa 60 km theils auf einer Hochebene von 1400 m, theils in Thalkesseln bis zu 3500 m Meereshöhe. In Bingham-Cannon finden sich oxydische Bleierze mit Bleiglanz, Kupfer und Fahlerzen meist am Kontakt der dort den Granit und Syenit umlagernden silurischen und devonischen Quarcite, Schiefer und Dolomite. Im Cottonwood Distrikt liegen ähnliche geognostische Verhältnisse vor. Auf Kontaktlagern in Kalk- und Dolomitschichten finden sich linsenförmige Erzkörper (pockets), welche im Wesentlichen eisenschüssige Bleicarbonate und Quarz mit Bleiglanzknollen, anderenorts auch Weissbleierz und Bleichlorid führen. Koch (Z. f. B.-, H.- u. Sw. Bd. **27**, 159 ff.; B.H.Z. **1885**, 77 u. 85) giebt die Zusammensetzung des von Hand geschiedenen Erzes auf 30 bis 35 Proc. Blei, 40 Proc. Kieselsäure und 0,4 bis 0,5 Proc. Silber an. Im Dry Cannon Distrikt haben die Erzmittel bedeutende Mächtigkeit und führen neben reichen Kupfererzen ein reines gutschmelziges Bleierz, überwiegend Weissbleierz mit Eisenoxyd, Kalk und wenig Kieselsäure. Koch fand in diesen Distrikten 1878 neun Bleihütten mit 26 Oefen, von denen aber derzeit nur wenige in Betrieb waren; nur die Germaniahütte, die einzige, welche auf Entsilberung und Raffination des Bleis eingerichtet war, prosperirte. Die Schachtöfen waren meist wassergekühlte (water-jackets) neben einigen runden Sumpföfen mit Arent'schem Bleibrunnen. Einen Ofen der ersteren Art von den Germania-Works von anderem Querschnitt und broncenem Wassermantel zeigen die Figuren 118 u. 119. Im südlichen Utah in Beaver-County sind später noch neue ausgedehnte Lager von silberhaltigem Bleiglanz aufgeschlossen worden. Die Produktion von Utah belief sich 1878 auf ca. 19000 ts und ist bis jetzt nur mässig gestiegen.

Nevada, 1878 mit etwa 28000 ts Blei der ertragreichste Staat

der Union, ist ganz ausserordentlich zurückgegangen (1888 nur 2400 ts). Im Eureka-Distrikt bilden die Erze im silurischen Kalk parallelgelagerte, zusammenhängende Linsen bis zu 60 m Mächtigkeit. Die Ausfüllung besteht aus kalkigem, kieseligem, thonigem Brauneisen-

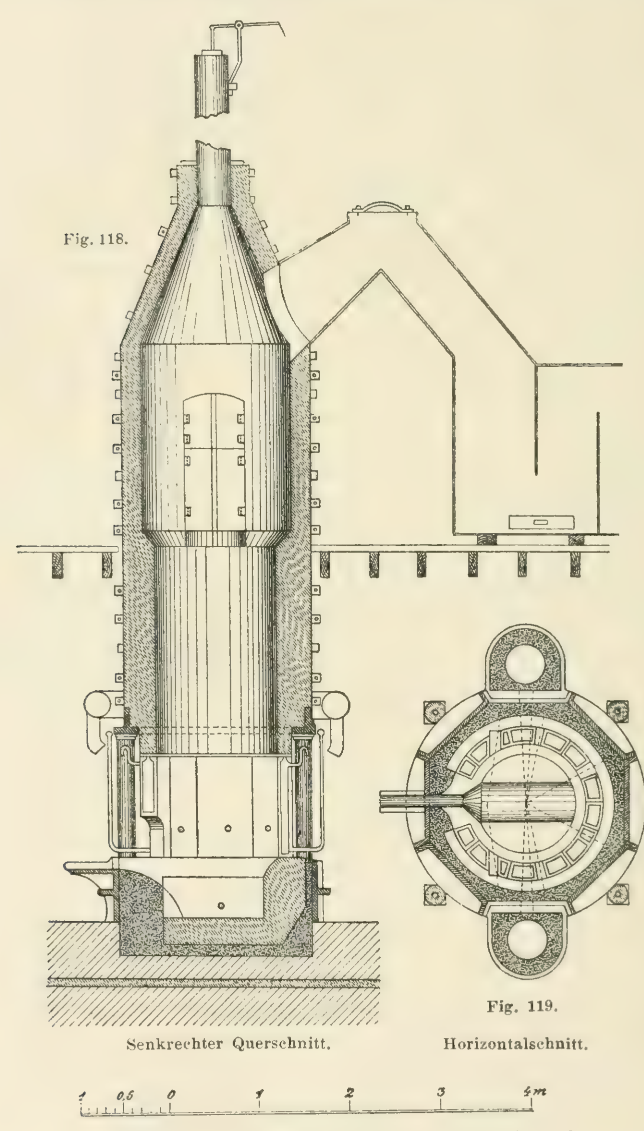


Fig. 118. Senkrechter Querschnitt.

Fig. 119. Horizontalschnitt.

Fig. 118 u. 119. Schachtofen zum Bleischmelzen in Utah.

stein mit theilweise derben Massen von Bleicarbonat, Bleisulfat, Bleiglanz, untergeordnet Gelbbleierz, mit viel Arsenkies und arsenikalischen Bleiverbindungen. Die Erze mit durchschnittlich 23 Proc. Blei, 0,12 Silber und 0,0011 Proc. Gold gelangen auf den drei Hüttenwerken:

Atlas Hütte, Richmond Mining Co. und Eureka Consolidated Co. direkt zur Verschmelzung. 1878 waren 11 Oefen vorhanden, meist Rachette-Oefen mit Tiegel- und Sumpfofenzustellung, von viereckigem Querschnitt, mit Rast und 7 bis 8 Formen, sowie einige Pilz-Kast'sche Oefen mit freiem Gestell und Kühlringen. Die Richmond Mining Co. war die erste, welche mit Erbauung weiter Kanäle, die nach einer auf dem Berge gelegenen hölzernen Esse führten, zum Auffangen des Flugstaubes vorging. Die Entsilberung des Bleis erfolgt dort nach dem Rozan'schen Verfahren.

Colorado, erst spät der Union angegliedert, ist sehr erzreich und hat seit 1878 (Produktion ca. 4000 ts), wo die Verkehrsverhältnisse noch nicht entwickelt waren, einen ganz gewaltigen Aufschwung genommen: schon 1880 hatte es mit 36000 ts alle anderen Staaten der Union überflügelt; 1889 erzeugte es 70000 ts Blei. In Summit County liegen die Verhältnisse schwierig, denn in einem mächtigen Granitstock, der einen Gebirgskessel von 3700 m Meereshöhe begrenzt, finden sich wenig mächtige Gänge, welche silberhaltigen Bleiglanz, Zinkblende, Eisenkies, Rothgiltigerz, Stephanit, Fahlerz und als Gangart Quarz und Schwerspat enthalten. Die eigentlichen Silbererze werden mit einem Gehalt von 0,7 bis 2 Proc. Silber ausgehalten, die übrigen Erze aber auf einer gut eingerichteten Aufbereitungsanstalt angereichert und von der „Boston Silver Mining Co." verhüttet. Die Hauptlagerstätten von Bleierz finden sich bei Leadville mit gegen 3500 m Meereshöhe. 1877 begann die erste Ansiedlung und 1878 zählte die Stadt bereits 10000 Einwohner. Das Vorkommen besteht aus ausgedehnten, lagerförmigen Kontaktgängen von fast gleichbleibender Mächtigkeit (2 m) zwischen silurischem Kalkstein als Liegendem und Porphyr als Hangendem, selten im Kalkstein oder Porphyr aufsetzend. Der ursprüngliche Bleiglanz ist grösstentheils in Carbonat übergegangen. Nach Lavelay (B.H.Z. **1879**, 445, 457) enthält das Erz 20 bis 60 Proc. Blei und bis 20000 gr (im Durchschnitt 600 bis 900 gr) Silber in der Tonne; oft auch etwas Gold. 1878 waren 6 Hütten vorhanden, welche von den gutartigen Erzen die ärmeren mit 30 Proc. Blei und 3000 gr Silber in der Tonne in Halbhochöfen nach Rachette'schem System mit 5 Formen verhütteten. Ein Ofen der Firma Berdell und Witherell z. B. ist im Ganzen 2,60 m hoch, sein Querschnitt ist rektangulär 0,80 × 1,20 m. Die Formen haben 6 cm Rüsselweite. Man arbeitet mit kaltem Wind von 30 mm Quecksilberpressung. Jede Charge besteht aus 112,5 kg Erz mit 21 kg Schlacke, sowie 12 kg eisenhaltigem Erz (mit 0,9 Proc. Quecksilber und etwas Gold) als Flussmittel, dazu kommen an Brennstoffen 12,5 kg Koks und 12,5 kg Holzkohle, zusammen 170,5 kg. Man erhält als Schmelzprodukte: Werkblei mit 9000 gr Silber (0,9 Proc.) und Schlacke mit 30 bis 60 gr (0,003 bis 0,006 Proc.) Silber nebst etwas Stein. Die reicheren Scheideerze mit 3000 bis 30000 gr Silber in der Tonne wurden früher nach Omaha, St. Louis und Chicago verschickt. Seitdem sind in Denver, der Hauptstadt Colorados und in Pueblo, beide am Ostfusse der Rocky Mountains gelegen, in den „Grant Smelting-Works" und der „Pueblo Smelting and Refining Co." zwei der grössesten und besteingerichteten Werke der Vereinigten Staaten entstanden.

Auf den Grant Smelting Works zu Denver verschmilzt man überwiegend basische Erze (7/10 Carbonate von Leadville und 3/10 verschiedener Herkunft) in Oefen mit geschlossener Brust und Bleibrunnen (Fig. 120 und 121). Dieselben sind aus dem Rachette-Ofentypus hervorgegangen oder als rechtwinklig abgeänderte Pilz-Oefen zu betrachten (B.H.Z. **1883**, 388). Die Erzsorten werden in Haufen von 650 bis 1150 ts gemöllert, so dass sie 16 bis 22 Proc. Blei und 0,058 bis 0,137 Proc. Silber halten. In einer Charge giebt man 226,8 kg Erz, 34 bis 45 kg Kalkstein, 27 bis 32 kg Schlacke, 27 bis 36 kg Koks und 13,5 bis 22,5 kg Holzkohlen in der Art auf, dass zuerst die eine Hälfte und darauf die zweite in den Ofen eingetragen wird. Die Charge wird etwas über dem einhangenden Rohr, welches zu den Flugstaubkammern führt, gehalten, und wenn diese ausser Thätigkeit gesetzt werden, nimmt man einen Blechschornstein zur Hilfe.

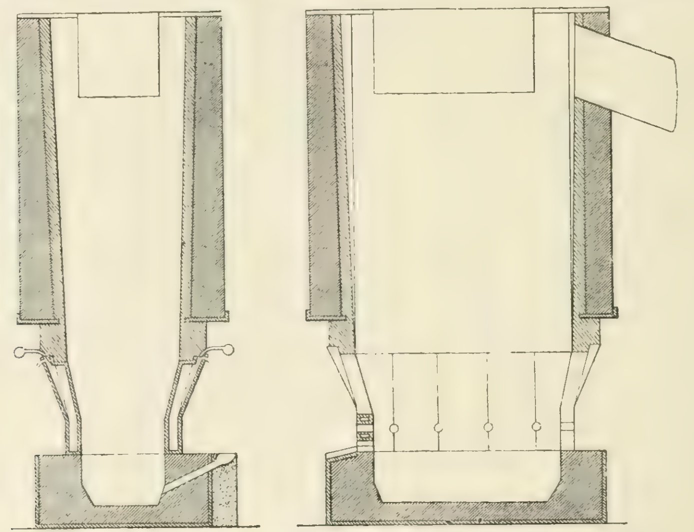


Fig. 120 u. 121. Rachette-Ofen mit Wasserkühlung in Colorado.
Querschnitt. Längsschnitt.

Wie unvollkommen in den siebenziger Jahren das Bleihüttenwesen im Westen der Ver. Staaten noch war, geht aus den bereits citirten Mittheilungen von Koch, sowie aus denen von Hahn (B.H.Z. **1872** und **1873**) hervor, während der letztere in demselben Blatte 1885 die Fortschritte und Keyes 1889 den gegenwärtigen, vervollkommneteren Betrieb schildern. Nach Koch wurde auf den „Waterman Works“ in Utah, obgleich der Erzgehalt sehr schwankend war, eine Beschickung überhaupt nicht gemacht, sondern Erz, Flugstaub, Schlacken, ungerösteter Stein und roher Sand, jedes für sich vorgelaufen und von dem Aufgeber nach praktischem Dafürhalten eine angemessene Anzahl Schaufeln in den Ofen gegeben. Von der Atlashütte in Nevada theilt derselbe mit, dass es dort wie im Westen überhaupt weniger auf die Erzeugung armer Schlacken als auf grosse Durchsetzquantitäten ankomme. Das Schmelzen verlaufe demnach bei hohen Windpressungen sehr stürmisch, wodurch bedeutende Verluste an Flugstaub entständen; Stein, Speise und Ofenbruch

würden meistens auf die Halde geworfen. Nach Hahn fielen daselbst beim Verschmelzen bleiarmer, silberreicher Erze Steine, welche 70 Dollars Werth die Tonne an Gold und Silber besassen. Damals hielt man für das einzige Mittel, diese Verluste zu verringern, die Charge möglichst bleireich zu machen. Seitdem hat man gelernt, den Bleistein abzurösten. Wenn der Stein arm an Silber ist, geschieht dies in Haufen und der unvollkommene Steinrost mit noch 7 bis 8 Proc. Schwefel dient als Zuschlag beim Erzschmelzen; ist der Stein silberreich, so wird er vermahlen und in Flammöfen abgeröstet, um dann selbst wie ein Erz mit Zuschlägen verschmolzen zu werden. Auf den „Ger-

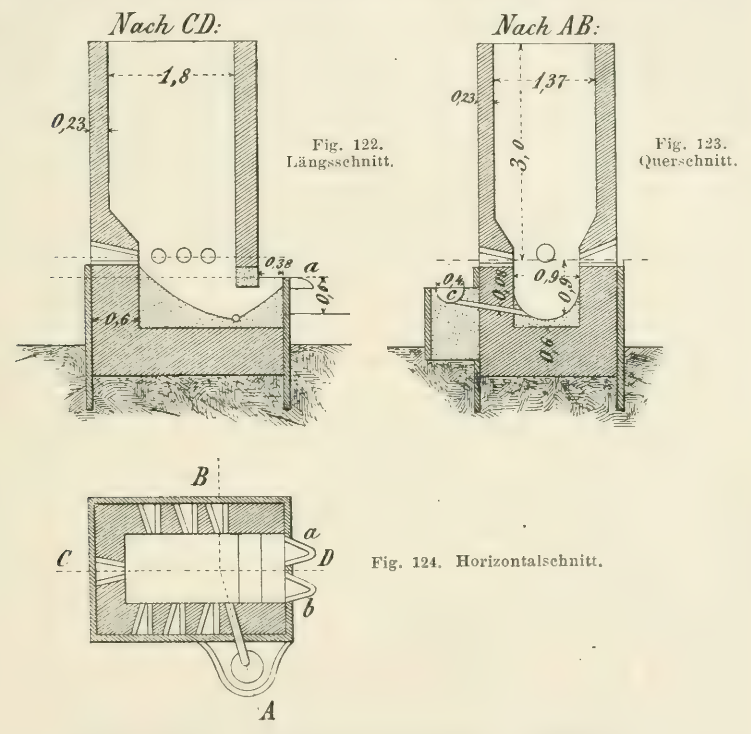


Fig. 122. Längsschnitt.

Fig. 123. Querschnitt.

Fig. 124. Horizontalschnitt.

Fig. 122, 123 u. 124. Rachette-Ofen mit Hebeabstich. (Colorado.)

mania Works“ in Utah hat man begonnen, die Bleisteine in Unterharzer Kilns abzurösten.

Auf die Ofenconstruction wird gegenwärtig im Westen der Ver. Staaten weit mehr Sorgfalt verwendet als früher. Der Ofenherd wird fest in Gusseisenplatten hergestellt und durch Anbringen einer Bodenplatte das Durchdringen von Blei verhindert. Von der Anwendung des Gestübbes im Herd hat man sich meist frei gemacht und füttert denselben mit feuerfesten Ziegeln, die im Boden als umgekehrtes Gewölbe angebracht sind, welches durchsickerndes Blei nicht heben kann. Die Wassermantelöfen sind in Nordamerika sehr beliebt. Wo das Wasser knapp ist, wie zu Eureka in Nevada, hat man die von unten aufgemauerten Oefen beibehalten; dort und an wenigen anderen Orten hat man noch Sumpföfen, sonst sind alle Oefen mit

geschlossener Brust gebaut und die Schlacke läuft intermittirend ab. Figur 122, 123 u. 124 zeigt einen siebenformigen Rachette-Ofen von der Atlashütte zu Eureka, der mit dem von Arents und Keyes erfundenen Heberabstich (syhon tap) versehen ist. Die Maasse sind in Metermaass eingetragen. Arents hat bei diesen Oefen auch eine Rast eingeführt, um durch eine Vergrösserung des Querschnitts oberhalb des Schmelzraumes wie beim Pilzofen eine Verlangsamung des aufsteigenden Luftstromes und damit Verringerung der Flugstaubbildung zu erzielen. Am Vorherde des Ofens befinden sich zwei Rinnen *a* und *b* zum Abfluss von Schlacke und Stein, von denen die eine einige Centimeter tiefer liegt als die andere. Man entfernt Schlacke und Stein (Speise) gemeinsam durch eine von ihnen und lässt sie in Schlackentöpfe (Figur 125 u. 126) laufen, wo sie sich sondern. Dies ist in Amerika ziemlich allgemein üblich und man hat Sorge zu tragen, dass Schlacke und Stein sich nicht zu sehr im Ofen ansammeln, und

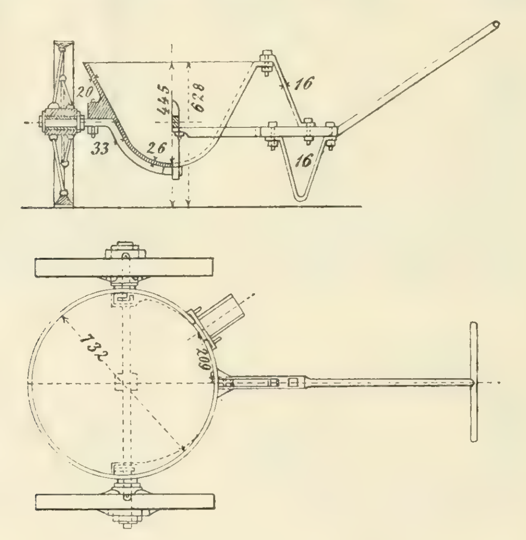


Fig. 125 u. 126. Fahrbarer Schlackentopf.

dass das Blei nicht zu rasch aus dem Bleibrunnen ausgeschöpft wird, sonst tritt leicht eine Störung des Gleichgewichts ein: alles Blei wird herausgedrückt und rasch erstarrende Massen von Stein und Speise treten in den Heberstich ein und versetzen denselben.

Der Rachette-Ofen verdrängt in den Ver. Staaten den Pilz-Ofen mehr und mehr, weil er sich besser zur Massenproduktion eignet. Die gebräuchlichste Höhe (für basische, gutartige Erze) beträgt nur 10 Fuss, man geht sogar bis acht Fuss herunter; nur für schwerschmelzige (kieselige und thonige Erze) wächst die Höhe bis zu 20 Fuss. Bei einem runden Pilz-Ofen kann, bei einer Windpressung von 0,5 Pfund auf den Quadratzoll, wie sie der geringen Höhe entspricht, der Durchmesser nicht über 4 Fuss genommen werden; beim Rachetteofen erreicht man aber durch Verlängerung der einen Ofenaxe leicht das doppelte der Herdfläche. Die neueren Oefen erhalten Querschnitte von $3^1/_2$ Fuss $\times$ $8^1/_2$ Fuss und besitzen 11 Formen.

Der wirthschaftliche Effekt dieser Neuerung ist nach Hahn ganz bedeutend. Zu Leadville sollen bei einem 42zölligen runden Ofen 1879 die Selbstkosten 5,20 Dollars auf die Tonne Erz betragen haben und 1882 beim Betriebe von 5 grossen Oefen vom Rachette-Typus auf 2,79 Dollars heruntergegangen sein. Hierbei spielt allerdings die Ermässigung der Brennstoffpreise (Koks 1879 8,92 Doll., 1882 5,66 Doll. die Tonne) eine grosse Rolle.

Die neueren Oefen haben durchgehends ein Wassermantelgestell (Wasserformen), welches nur einige Fuss hoch ist oder bis zum Beschickungsboden reicht (vrgl. Fig. 66, 67 u. 135). Diese Wasserformen liegen mit der inneren Oberkante der Herdmauern in einer Flucht (vrgl. Fig. 118 u. 119), bestehen aus Gusseisen, besser aus Walzeisen oder Kupfer, und werden senkrecht oder geneigt (Fig. 120 u. 121) mit Böschungen von 60 bis 70° eingesetzt. Die Düsenöffnungen sind in die Formen 10 Zoll über deren Unterkante eingegossen und so vertheilt (die Stirnwand ausgenommen), dass eine Düse von 3 Zoll Oeffnung auf je zwei Quadratfuss der Herdfläche kommt. Der Herd von der Unterkante der Wasserform an ist 22 bis 30 Zoll tief. An der Stirnseite ist die Form kürzer gehalten und ruht auf 10 Zoll hohem Ziegelwerk, in dessen Mitte der Schlackenstich angebracht ist. Wenn die Schlacke wegen stark basischer Beschaffenheit die Ziegel zu sehr angreifen würde, wird ein Lürmann'scher Cinderblock eingesetzt. Der obere Theil des Ofens besteht aus Mauerwerk und wird von gusseisernen Säulen getragen, dergestalt, dass zwischen den Tragplatten und den Wasserformen 1 bis 2 Fuss Ziegelmauerwerk angebracht ist, um das Auswechseln leckender Formen zu erleichtern. Zwei Gichtthüren befinden sich im Kamin auf den Langseiten des Ofens der gleichmässigen Vertheilung der Beschickung wegen nahe den entgegengesetzten Ecken. Für gewöhnlich sind sie bis zu 2 Fuss über dem Boden der Gicht geschlossen. In passender Höhe über dem Gichtboden ist ein Rohr (oder ein Kanal) an die Kaminwand angesetzt, welches in einem Winkel über 45° ansteigt und zu dem System der Flugstaubkammern führt. Nicht wenige Werke, wie z. B. die „Consolidated Eureka Works“ in Nevada, „Germania Works“ zu Salt Lake City in Utah, „Harrison Smelting Works“ zu Leadville in Colorado u. a. ziehen den Flugstaub schon unterhalb des Chargirthores ab, in ähnlicher Weise wie zu Freiberg in Sachsen. Der Kaminkranz trägt eine Klappe, welche der Aufgeber mittelst einer Kette öffnen und schliessen kann; desgleichen kann er Sicherheitsklappen im Flugstaubskanal bei plötzlichem Leuchten des Ofens schliessen, um Explosionen vorzubeugen.

Als Brennmaterial finden Holzkohlen oder Koks oder eine Mischung von beiden Verwendung. Hahn theilt die Beobachtung mit, dass der Schmelzprocess in hoher Berggegend mehr Brennstoff erfordere als bei tiefer Lage: so gebrauche man zu Leadville im Sommer 22, im Winter 24 Proc. der Schmelzbeschickung, dagegen in Salt Lake Valley 14 und 17 Proc. Die beste Holzkohle liefert die Nussfichte, während die harte Kohle von Mahagoni und Cedernholz zu sehr in kleine Stücke zerspringt. Der beste Koks ist der englische Patentkoks, der nächstbeste der von Connesville in Pennsylvanien; in letzter Zeit hat auch der Koks von Trinidad und Crested Butte in Colorado ausgedehnte Anwendung gefunden. Als

Gebläse dient ein „Blower“, System Baker, von dem Nr. 7½ 35 Pferdekraft zum Betriebe bedarf. Dieser Blower hat alle Sturtevant Ventilatoren beseitigt und auch den früher viel gebrauchten Roots-Blower überflügelt.

Die Behandlung der Speise. Von den übrigen Produkten des Erzschmelzens wird bei der Röstreduktionsarbeit (vrgl. Seite 455 ff.) die Rede sein; hier möge nur der Verarbeitung der Speise gedacht werden, welche zumeist bei Verhüttung ungerösteter Erze fällt. Hahn theilt 1885 mit, dass man noch nicht dazu übergegangen sei, aus den Speisen von Nevada Gold und Silber, geschweige denn Nickel und Kobalt, woran die Speisen von Utah reich sind, zu gewinnen. In Nevada sollen sich im Laufe der Zeit an 100000 ts Speise im Werthe von 1500000 Dollars aufgehäuft haben, welchen man in neuerer Zeit in sehr origineller Art den Gehalt an Silber und Gold zu entziehen gelernt hat. Die Zusammensetzung zweier dort bei Verschmelzung der Erze von Ruby Hill gefallener Speisen wird wie folgt angegeben:

	I.	II.
Arsen	32,95 %	24,17 %
Antimon	0,13 „	1,86 „
Eisen	57,02 „	50,11 „
Mangan	2,31 „	1,81 „
Zink	0,07 „	1,38 „
Kupfer	1,06 „	4,26 „
Blei	2,18 „	3,14 „
Schwefel	3,34 „	8,15 „
Kalk	0,34 „	1,21 „
Magnesia	— „	0,15 „
Kieselsäure	0,23 „	4,02 „
Silber und Gold	0,029 „	? „
	99,659 %	100,26 %

Das Verblasen dieser Speisen nach dem Vorschlage von St. George Bryan erwies sich für amerikanische Verhältnisse nicht praktisch. Man verschmolz alsdann auf den „Eureka Consolidated Works“ die mit Schlacke gemengte Speise mit dem gleichen Gewicht Bleierz im Rachette-Ofen und unterwarf sie einer Koncentration im Konverter, welche Arbeit jetzt anstandslos durchgeführt wird mit einer Abänderung von Davis, wonach der flüssigen Speise 25 Proc. geschmolzenes Blei im Konverter zugesetzt wird. (Engin. and Min. Journ. **1888**, Vol. 45, Nr. 26.) Dieser ist aus viertelzölligem Eisenblech construirt, mit einem 2½zölligen, feuerfesten Futter versehen und hat eine lichte Höhe von 28 und eine Weite von 21 Zoll. Die Charge beträgt 800 Pfund Speise und 160 bis 200 Pfund Blei. Man bläst durch viertelzöllige Düsen im Boden mit kalter Luft — warme hat sich nicht bewährt — bei einer Windpressung von 17 Pfund auf den Quadratzoll und erreicht bei einer Blasezeit von zwei bis drei Minuten eine Anreicherung des Bleis auf 40 Unzen (1250 gr = 0,125 Proc.) Edelmetall in der Tonne. Die Hitze wird durch Oxydation des Arsens zu arseniger Säure unterhalten. Man kippt in eiserne Gefässe aus. Das Futter zeigt sich sich sehr widerstandsfähig, und der Konverter soll 1000 Chargen aushalten. Im Monat werden

760 ts Rohspeise im Rachetteofen niedergeschmolzen und ergeben 570 ts Speise zum Verblasen. Das Ausbringen beträgt 83,5 Proc. des Silber- und 89,28 Proc. des Goldgehaltes bei 5 bis 8 Proc. Bleiverlust. — Ein anderes auf den Richmond Works versuchtes Verfahren, die geschmolzene Speise in 25 Proc. granulirtes Blei oder Glätte laufen zu lassen, hat sich nicht bewährt; insbesondere bemerkte man dabei, dass von dem Blei 5 bis 10 Proc. Arsen aufgenommen werden. Beim Zusatz von geschmolzenem Blei tritt diese Verwandtschaft desselben mit Arsen nicht hervor (vrgl. Seite 486).

3. **Die Niederschlagsarbeit in Spanien.** In den meisten Provinzen Spaniens finden sich silberhaltige Bleierze; dieselben werden jedoch nur an wenigen Punkten ausgebeutet. Von Bedeutung sind die Betriebe in den Provinzen Murcia und Almeria (Granada), wo sich im Distrikte von Cartagena bis Nerja nach den Mittheilungen von Thum (B.H.Z. **1875**, 373 ff.) an der Küste und in den Gebirgsthälern 1875 270 Oefen befanden, von denen 150 in Betrieb waren, sowie die Hütten bei Linares in der Sierra Morena, Provinz Jaén (Andalusien).

Zu Linares treten die Bleiglanze führenden Erzgänge, mit 180 gr Silber auf die Tonne, hauptsächlich im Granit auf und greifen in das Silur über. Die oberen Teufen führen viel Cerussit und sind vielfach schon von den Alten abgebaut worden. Da Zinkblende ganz fehlt und Baryt selten vorkommt, so lassen sich die Erze, von denen ein Theil ausgeführt, ein grosser Theil aber auf den drei gut eingerichteten Hütten zu Linares in spanischen Flammöfen (boliches), die Rückstände in niedrigen Schachtöfen (Schlackenherden) verarbeitet wird, leicht aufbereiten. Die sogenannten Carbonatos, nicht Bleicarbonat, sondern ärmere und unreinere Bleiglanze, sowie die geringhaltigen Abhübe und Schliche aus den Wäschen, gehen nach Cartagena, um mit den dortigen Erzen verhüttet zu werden.

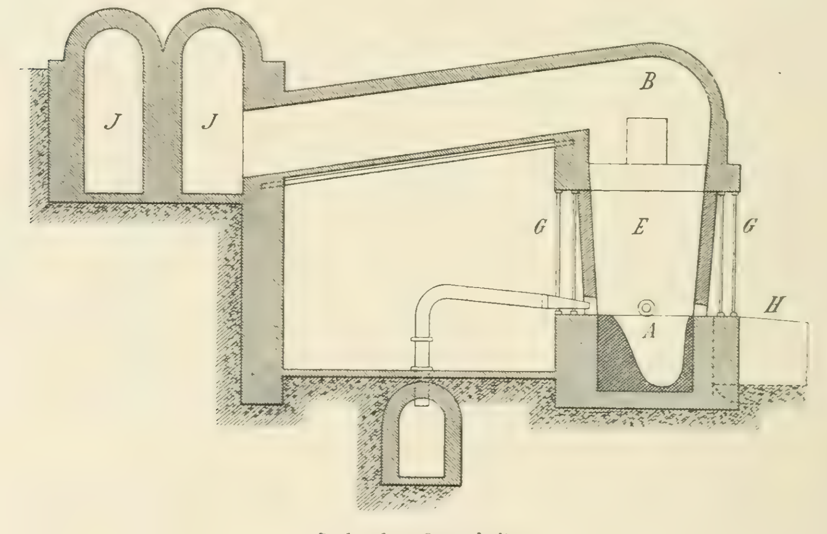
Das alte Bleierzvorkommen zu Cartagena, welches von den Karthagern und Römern, deren hinterlassene bleireiche Schlacken neuerdings mit verschmolzen werden, bereits stark abgebaut wurde, ist in neuerer Zeit wieder in Angriff genommen worden. Nachdem aber nach Caron seit einem Menschenalter die reichen oberen Lagen von Bleicarbonaten mit Bleiglanz und Brauneisenstein (die Crestones) erschöpft sind (Z. f. B. H. u. S. Bd. **28**, 105), findet ein Abbau der unregelmässig gelagerten, meist mehr oder weniger oxydirten Erze mit geringem Blei-, aber oft grossem Silbergehalt statt, der unterstützt wird durch die gleichzeitige Gewinnung von Galmei, Eisen und Manganerzen zum Export. Die Eisen, Mangan, Kalk, Thon haltenden Bleierze sind durchschnittlich basischer Natur und werden, da eine mechanische Anreicherung unmöglich ist, meist durch Niederschlagsarbeit direkt verschmolzen; das Röstreduktions- und Röstreaktionsverfahren wird seltener angewandt. Durchschnittlich wird bei reichen Erzen das Procent Blei im Centner, nach Abzug von 6—7 Proc., mit $^3/_4$ Realen, die Unze Silber (31,1 gr) im Centner mit 22 Realen bezahlt (1 Real = 0,21 Mark).

Die spanischen Schmelzer pflegen die Beschickung — nach Ermittelung der Natur des Erzes durch eine Tiegelprobe —, so viel wie möglich ohne metallfreie Zuschläge, lediglich durch Gattirung ver-

schiedener Erzsorten zusammenzustellen, so dass, durch Mischung oxydischer (Carbonate und Sulfate) und geschwefelter (Bleiglanz), erdige Beimengungen und Eisenoxyd haltender Parthieen, die nöthigen Bestandtheile zur Bleiausscheidung und zur Schlackenbildung vorhanden sind.

Die Verhüttung erfolgt unter Anwendung von englischem Koks in Schachtöfen, welche meist durch Essenzug ihren Wind erhalten; erst in neuerer Zeit werden auch Gebläseschachtöfen eingeführt. Thum fand 1875 unter den im Cartagenadistrikt befindlichen 270 verhältnissmässig kleinen Oefen nur 27 mit Gebläsen versehen; alle übrigen wurden durch Essenzug betrieben.

Die Construction beider Ofenarten, welche die Fig. 127 veranschaulichen soll, ist nicht sehr verschieden. Der cylindrische Schacht *E* ist von dem Herde *A* und der die Gicht überwölbenden Kappe *B*



Senkrechter Querschnitt.



Fig. 127. Spanischer Zug- bezw. Gebläse-Schachtofen zu Cartagena.

völlig unabhängig gehalten. *A* und *B* sind für die Dauer aus Ziegelmauerwerk aufgeführt. Die Kappe ruht auf einem Ring aus Flacheisen und wird durch dünne eiserne Säulen *G* gestützt. Die Gicht ist durch eine Thür verschliessbar. Der Herd — anfangs weniger tief — ist mit Gestübbe aus Koks und Thon ausgeschlagen. Das angesammelte Blei wird in einen eisernen Stechherd abgestochen, und die Schlacke läuft durch die Schlackengasse *H* ab.

Nach Fertigstellung von Ober- und Untertheil wird der 1 bis 2 m hohe Schacht *E* mit ungebrannten, trockenen Ziegeln aus röthlich grauem, eisenhaltigen Thon nur in der Stärke von 15 cm mit Thonmasse als Bindemittel aufgeführt. Nach dem Trocknen wird der Schacht durch vertikale Flachstäbe in Abständen von 30 cm und durch eiserne mit Schrauben gebundene Reifen armirt. Die Thon-

wand des Schachtes hält man absichtlich schwach, um gelegentlich sich bildende Ansätze durch stellenweises Einstossen der Ofenwand entfernen zu können, was sich in der unteren Zone oft mehrmals des Tages ereignet. Zur Ausbesserung wird einfach feuchter Thon mit Holzrammen eingestampft und Windeinströmungsöffnungen, deren 7 bis 9 von 14 bis 18 cm Durchmesser in einer horizontalen Ebene unmittelbar über dem Herd vorhanden sind, durch Eintreiben eines Holzdorns wieder hergestellt. Ein solcher Ofen arbeitet, so lange der Herd hält und bringt es oft auf mehrere Jahre, wenn nicht die Bildung von Eisensauen der Campagne frühzeitig ein Ziel setzt.

Die Gebläseschachtöfen (Pavas) sind mit 3 Düsen von 8 bis 10 cm Weite versehen; dieselben bestehen aus dünnem Schwarzblech, wie die Zuführungsröhren, mit denen sie durch Lederschläuche verbunden sind, und werden einfach in die Thonwand eingeschoben. Sie erhalten Luft von geringer Pressung durch Spitzbälge, welche von Menschen oder Maulthieren getrieben werden oder durch Ventilatoren, selten durch Cylindergebläse. Diese Oefen stehen wie die Zugschachtöfen durch kappenförmige Ueberwölbungen mit den Kondensationskanälen *I* (Fig. 127) zur Abführung der Bleidämpfe in Verbindung.

Die Zugschachtöfen (Pavos) eignen sich besonders zur Verhüttung leichtschmelziger Erze. Zinkblende und Baryt vermeidet man, auch an Eisenkies reiche, sowie arsen- und antimonhaltige Erze, überweist man den Gebläseöfen. Letztere Erze und ebenso der zuweilen fallende Stein werden in offenen Haufen unter Beimengung von Kohlenstaub abgeröstet. Auf der Hütte San Piedro geht man bis zu 25 Proc. Blei in der Beschickung, welche nur aus Erz und Schlackenzuschlägen (auch Schlacken von der Flammofenarbeit in den Boliches) bestehen. Die Zugschachtöfen setzen unter etwas grösserem Brennstoffaufwand (25 Proc. Koks) ein grösseres Quantum durch als die mit unvollkommenen Gebläsen versehenen Pavas, nämlich täglich 9,2 bis 11,5 ts. Erstere verlangen eine sorgfältige und geschickte Bedienung, damit keine Störungen in Folge ungleichmässigen Zuges vorkommen. Die Esse muss, um eine kräftige Zugwirkung ausüben zu können, hoch und gleich wie der Verbindungskanal 0,8 bis 1 m weit sein. Die Dimensionen des Schachtes werden im Vergleich zu den Gebläseöfen etwas mehr breit als hoch gehalten. Man arbeitet bei dunkler Gicht. Alle 6 Stunden wird Koks, in Stücken nicht unter 6 bis 7 cm, in der Mitte aufgegeben, um eine für den Wind durchlässige Säule zu bilden; Erz und Zuschlag chargirt man dagegen alle 3 Stunden rund um den Koks an die Schachtwand.

B. Die Röstreduktionsarbeit.

Der Röstreduktionsprocess oder die ordinäre Bleiarbeit ist für alle Bleierze geeignet, da aber die reineren und reicheren Bleiglanze vortheilhafter in Herd- und Flammöfen, sowie nach dem Niederschlagsverfahren verarbeitet werden, fallen ihm hauptsächlich die ärmeren und unreineren, grössere Mengen fremder Schwefelmetalle enthaltenden Erze zu. Die Vortheile des Verfahrens liegen darin, dass Blei und Silber nach vorhergehender Röstung mit einer

Schmelzung bei geringeren Verlusten gewonnen werden und dass weniger Nacharbeiten erforderlich sind, da der Steinfall, wenn er nicht ganz vermieden werden kann, doch sehr beschränkt wird; das Werkblei fällt allerdings unreiner aus, weil mehr Oxyde fremder Metalle mit reducirt werden. Kieselsäurereiche, aber sonst reinere Erze, welche sich sonst gut für das Niederschlagsverfahren eignen, werden, wenn sie Silber führen, besser nach dem Röstreduktionsprocess verhüttet. Bei kupferhaltigen Erzen ist es nicht vortheilhaft, allen Schwefel bei der Röstung zu beseitigen, um das Kupfer in einem Stein anzusammeln, wodurch dann die Arbeit an Einfachheit verliert.

Die Röstung ist von höchster Wichtigkeit und je sorgfältiger sie geleitet wird, desto besser geht der Schmelzprocess von statten. Nun ist es aber nicht möglich, durch gewöhnliches Rösten Bleiglanz selbst in staubfeiner Zertheilung — in welcher Form das Schmelzgut zu vermehrter Flugstaubbildung und wegen seines Voreilens in der sonst stückförmigen Beschickung zu unreinem Schmelzgang Veranlassung giebt — gänzlich von seinem Schwefel zu befreien (todtzurösten). Nach Plattner erhält man durch sorgfältiges Abrösten von Bleiglanz ein Drittel Bleisulfat neben zwei Drittel Bleioxyd. Das Bleisulfat kann wegen eintretender Sinterung nicht durch Steigerung der Hitze, sondern nur durch Austreiben der Schwefelsäure vermittelst Kieselsäure, sogenanntes Schlackenrösten zerlegt werden. $PbSO_4 + SiO_2 = PbSiO_3 + SO_3$. Der Röstprocess endigt mit einer mehr oder weniger vollkommenen Schmelzung des Röstgutes zu dunkelfarbigem Bleiglase. Man erhält auf diese Weise das Schmelzgut in Stückform, welches für die Beschickung sehr geeignet ist. Die zu Mechernich verarbeiteten Knottenerze sind wegen ihres Kieselsäuregehaltes ohne weiteres dieser Art der Röstung zu unterwerfen. Fehlt es an Kieselsäure, so muss dieselbe, wenn die Steinbildung vermieden werden soll, in gepulverter Form oder als Quarzsand beim Rösten zugeschlagen werden. Das Bleioxyd des Bleisilikats wird beim Schmelzprocesse reducirt und diese Reaktion wird wesentlich dadurch erleichtert, dass es durch das Eisenoxydul von zugeschlagenen basischen Eisenschlacken aus dem Silikat ausgeschieden wird.

Das Rösten der Bleierze. Die Erze werden in freien Haufen, Stadeln, Schacht- und Flammöfen geröstet. Die Schüttöfen gehören sowohl zu den Schacht- wie zu den Flammöfen. Die Wahl des Verfahrens hängt vornehmlich von der Beschaffenheit der Erze, dem gewünschten Grade der Abröstung und davon ab, ob die Röstgase auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen. Für pulverförmige Erze (Schliche) — sofern sie nicht zu Stöckeln geformt sind — eignen sich nur Flammöfen oder Schüttöfen. Stückförmige Erze und Bleisteine können in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen abgeröstet werden; die Durchröstung muss aber naturgemäss unvollkommener ausfallen wie bei Schlichen.

Zur Gewinnung von Schwefelsäure müssen die Röstgase einen gewissen Gehalt an schwefliger Säure (etwa 5 Vol.-Proc.) enthalten, es können deshalb, wenn dieses Nebenprodukt in Frage kommt, nur solche Schütt-, Flamm- und Schachtöfen Verwendung finden, in denen sich die Röstgase nicht mit den Feuergasen vermischen. Unter den Schachtöfen sind dies die Kilns, unter den eigentlichen

Flammöfen nur solche mit indirekter Feuerung, nämlich Muffeln. Die ersteren werden sehr häufig, die letzteren nur selten angewandt.

Bleisteine eignen sich wegen ihres hohen Gehaltes an Schwefeleisen sehr gut zur Schwefelsäurefabrikation; bei Bleierzen ist dies nicht nur von ihrem Schwefelgehalt an und für sich, sondern auch von ihrer Zusammensetzung abhängig. Reiner Bleiglanz ist für diesen Zweck unbrauchbar, weil er (wegen des hohen Atomgewichtes des Bleis) nur 7 Proc. Schwefel enthält und eine energische Abröstung wegen seines leichten Sinterns ausschliesst, welche Eigenschaft er mit Kupferglanz und Kupferkies theilt. Ein höherer Gehalt (25 bis 35 Proc.) an Zinkblende (mit 20 Proc. S.) oder Eisenkies (mit 36 Proc. S.) macht den Bleiglanz für diese Zwecke geeignet; aber in solchem Fall kann die Abröstung in den genannten Apparaten (mit Ausnahme der Kilns) nicht weit genug für den Röstreduktionsprocess getrieben werden. Man pflegt deshalb die Schwefelsäureröstung vielfach nur als Vorröstung zu betrachten und den Röstprocess in Fortschauflungsöfen zu vollenden.

In Haufen ist nur eine sehr ungleichmässige und wenig weitgehende Abröstung zu bewirken, wobei eine grosse Belästigung der Umgegend durch die ins Freie entweichende schweflige Säure stattfindet. Man wendet diese früher vielfach benutzte Methode verhältnissmässig nur noch selten an. Ihrer Billigkeit wegen eignet sie sich für minderwerthiges Erz; aber für silberhaltiges Röstgut ist sie zu verwerfen, weil durch Flugstaubbildung nennenswerthe Mengen Silber verloren gehen (vrgl. S. 269).

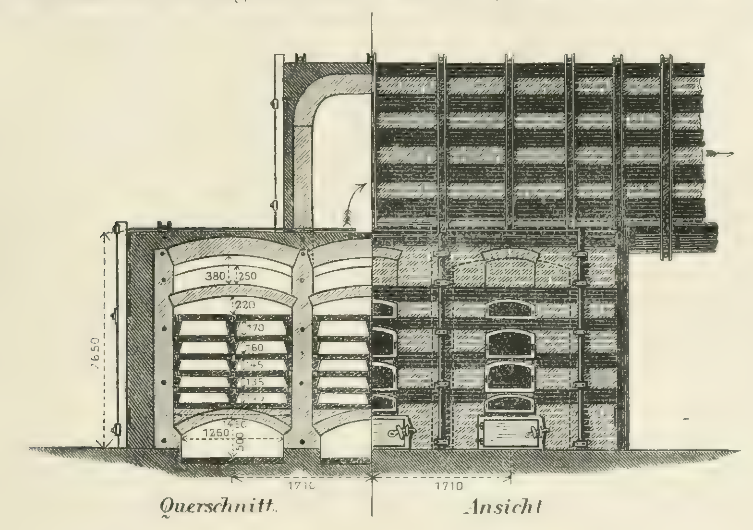
Etwas vollkommener ist die Stadelröstung, weil die Hitze dabei besser ausgenutzt wird. Besonders ist dies der Fall bei dem mit Rostfeuerung versehenen Stadel von Wellner. Derselbe ist 10 m lang und 5 m breit, von 2 m hohen Mauern umgeben. Die Sohle ist aus Schlackenziegeln auf Schlackenunterlage hergestellt, und steigt von beiden Breitseiten, in denen Gewölbe zur Aufnahme der Feuerung vorgesehen sind, nach der Mitte etwa 1 m an. Beim Füllen des Stadels wird von jedem Roste aus nach der Mitte mit groben Erzstücken ein Kanal gebildet, darauf das übrige Röstgut gegeben und oben mit Erzklein bedeckt. Das Feuer verbreitet sich bei dieser Anordnung rasch durch den ganzen Haufen, der dann durch seinen Schwefelgehalt weiterbrennt. In Freiberg baut man denselben als Doppelstadel dergestalt, dass die Röstgase durch eine Esse in einen mittleren, gemeinsamen Kanal gezogen werden, wo sich arsenikhaltiger Flugstaub niederschlägt.

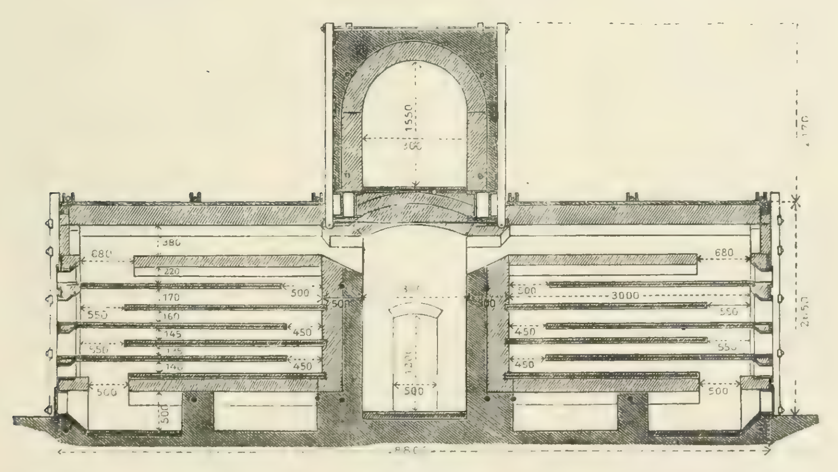
Zur Abröstung von Stückerzen und Bleisteinen von etwa 6 cm Seite, eignen sich Kilns (Kiesbrenner) am besten (vrgl. Fig. 73 u. 74.) Dieselben werden immer in Gruppen von 12 bis 24 Stück gebaut, welche zu einem Schwefelsäurekammersystem gehören und in regelmässiger Folge chargirt werden, so dass alle 1 bis 2 Stunden einer an die Reihe kommt. Man hat Kiln ohne Rost, mit Rost und solche mit einer seitlichen Hülfsfeuerung. Letztere werden durch ein auf dem Rost unterhaltenes Feuer angewärmt; bei Inbetriebsetzung der ersteren füllt man sie mit geröstetem Erz oder in Ermangelung dessen mit Steinschlag und bringt die obere Schicht dieser Füllung durch ein Kohlenfeuer zum Rothglühen. Nach Entfernung des Brennstoffes wird dann die erste

Charge aufgegeben, welche sich bald entzündet und wegen ihres Schwefelgehaltes fortbrennt. Nach 12 bis 24 Stunden entfernt man durch die Arbeitsöffnungen etwaige Sinterungen und giebt dann die zweite Charge auf. Während der Dauer dieser Arbeiten ist der Fuchs zur Schwefelsäurekammer und der Luftzutritt von unten gänzlich abgesperrt. Der Luftzufuhr ist besondere Aufmerksamkeit zu widmen; sie muss sich nach der Menge des abzuröstenden Schwefels richten, und da diese gegen Ende der Charge abnimmt, so muss auch der Zug vermindert werden. Diese Ungleichheiten der einzelnen Apparate gleichen sich in der ganzen Gruppe der Kilns aus. Je reicher das Röstgut an Schwefel ist, desto geringer darf die Schütthöhe sein. Dieselbe wechselt von 2,5 m bis unter 0,5 m. Die Grösse der Charge hängt von den Dimensionen des Ofens ab und darf nicht sehr variiren. Besser ist es, wenn es an Röstgut fehlt, einzelne Kilns ganz ausser Betrieb zu setzen. Auf der Muldener Hütte bei Freiberg röstet jeder Kiln von 2,226 m Länge, 1,27 m Breite und 2,88 m lichter Höhe, deren 15 Stück vorhanden sind, gegen 1,5 ts Erz in 24 Stunden ab. In Kilns kann man die Abröstung im Allgemeinen nur auf 7 bis 12 Proc. Schwefel treiben; wenn eine weitergehende erforderlich ist, muss eine ein- oder mehrmalige Röstung in Haufen folgen. In Oker beträgt die Schütthöhe in den dortigen Kilns für kiesige Bleierze (melirte Erze) 1,8 m, bei einer Leistung von 1,8 bis 2 ts in 24 Stunden; schwefelreiche Erze aber, und solche von mässiger Korngrösse (ca. 3 cm Seite), röstet man in Kiesbrennern mit drehbaren Roststäben bei einer Schütthöhe von nur 0,47 m ab. Diese Kiesbrenner arbeiten gleichfalls gruppenweise auf eine Schwefelsäurekammer, wie die Kilns, und geben im Allgemeinen eine Abröstung nicht unter 4 Proc. Die älteren Kiesbrenner in Oker, bei denen je zwei Schächte durch eine niedrige Zwischenwand geschieden sind, liefern auf eine Rostfläche von 2,55 qm 500 kg Rost in 24 Stunden; die neueren haben eine etwa um zwei Fünftel grössere Leistung. Feinerz von 6 bis 12 mm Korngrösse kann in beschränkter Menge (etwa 7 Proc.) auch in Kilns ohne Rost mit Stückerz abgeröstet werden, indem man es an den Seiten des Schachtes aufgiebt.

Nicht zum Sintern geneigte Bleierzschliche, bis zu 20 Proc. Bleigehalt und genügender Beimengung von Kiesen, werden im Schüttofen von Gerstenhöfer (vrgl. Fig. 75 u. 76), oder in dem von Hasenclever-Helbig (vrgl. Zink und die Quecksilberöfen) abgeröstet. Auch bleireichere, zur Sinterung neigende Schliche können hinlänglich mit geröstetem Erz vermischt in derselben Weise behandelt werden; geeigneter für dieselben ist indessen der Stetefeld'sche Röstofen (vrgl. Silber), oder wenn Kammergase erzeugt werden sollen, der Plattenofen von Malétra. Dieser Ofen ist auf der Schwefelsäurefabrik von Malétra in Rouen erfunden worden und aus dem von Ollivier und Perret hervorgegangen, welcher eine Vereinigung von Kiesbrenner und Plattenofen darstellt. In dem nach oben verlängerten Schachte des ersteren lagen in Abständen von ungefähr 0,3 m Platten, auf denen Erzklein durch die heissen darüber ziehenden Gase des Kiesbrenners abgeröstet wurde. Die Röstung des auf den Platten liegen bleibenden Röstgutes liess zwar nichts zu wünschen übrig, allein da bestenfalls nur eine wenig grössere Menge Erzklein

als Stückerz bewältigt werden konnte, führte die Erkenntniss, dass auch bei ersterem die eigene Hitze ausreiche, dazu, den oberen Theil





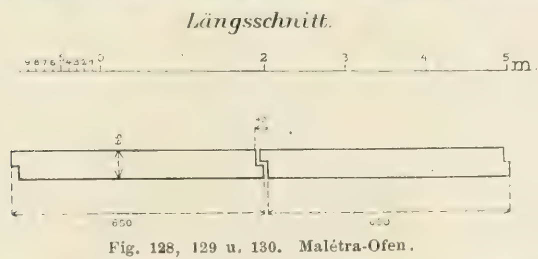


Fig. 128, 129 u. 130. Malétra-Ofen.

des Ofens für sich selbständig durchzubilden. Der Malétra-Ofen enthält 6 bis 7 etagenförmig übereinander angeordnete Platten, welche abwechselnd an einer Breitseite einen Spalt offen lassen, durch den

das oben aufgegebene Röstgut auf die nächst tiefer liegende Platte gestürzt wird, bis es, fertig geröstet, in dem unteren Raume für die Abbrände ankommt. Bei Inbetriebsetzung wird der Ofen, der auch für Graupen tauglich ist, rothwarm angeheizt, später liefert der abbrennende Schwefel des Erzes die zum Fortgange der Röstung erforderliche Hitze.

Der ursprüngliche Malétra-Ofen hat mehrfache Verbesserungen, z. B. durch Schaffner in Aussig erfahren. Die Figuren 128, 129 und 130, welche dem „Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation", Stuttgart 1893 von Dr. K. Jurisch entnommen sind, zeigen eine neuere, bewährte französische Konstruktion. Die Oefen sind doppelseitig an einem gemeinsamen, als Flugstaubkammer dienenden Kanal angeordnet, aus welchem die Röstgase durch einen über der Ofenbatterie liegenden Kanal zur Schwefelsäurekammer gelangen. Die zweitheiligen Platten jeder Etage (Fig. 130) sind in der Mitte unterstützt. Jeder Ofen enthält deren sechs und liefert bei 19,5 qm Brennfläche 585 kg auf 1 bis 2 Proc. entschwefelte Abbrände.

Die Fortschauflungsflammöfen. Der zur Abröstung von Bleierzen tauglichste Ofen, wenn nicht die Ausnutzung der Gase zur Schwefelsäurefabrikation beabsichtigt wird, ist der Flammofen. Die älteren Oefen dieser Art waren nur zur Aufnahme weniger Chargen bei diskontinuirlichem Betriebe eingerichtet. Auch Muffelöfen waren früher im Betriebe. Zur besseren Ausnutzung der Hitze baute man Oefen mit zwei übereinander liegenden Sohlen, auf deren oberer die Post vorgeröstet und nach dem Abstürzen auf den unteren Herd gargeröstet wurde. Die zweckentsprechendste Einrichtung haben die Flammöfen in der jetzt allgemein üblichen Form als Fortschauflungsröstöfen mit einer oder zwei Sohlen übereinander erhalten.

Die Fortschauflungsflammöfen erhalten eine effektive Herdlänge bis zu 28 m und bewältigen in 24 Stunden bis zu 16 ts Erze. Die Feuerung (Planrost oder Treppenrost) liegt auf der einen Querseite, und die Heizgase streichen über die ganze Länge des ein oder zweisohligen Herdes, dessen lichte Höhe etwa 0,5 m beträgt, um dann in ein Flugstaubkammersystem einzutreten. Die Breite des Herdes ist darnach bemessen, ob auf einer oder auf beiden Längsseiten Arbeitsöffnungen angebracht sind, und beträgt gegen 1,5 bis 3,5 m. Das pulverförmige Röstgut macht den entgegengesetzten Weg wie die Feuergase, und wird unter fortwährendem Wenden und Krählen langsam gegen die Feuerbrücke fortbewegt, wo man es fertig geröstet in einzelnen Posten (etwa alle 3 Stunden eine Tonne) auszieht, während meist gleichzeitig am anderen Ende eine gleiche Charge durch eine im Gewölbe befindliche Oeffnung auf den Herd gestürzt wird. Die Hauptvortheile der Fortschauflungsflammöfen sind einerseits die gute Ausnutzung des Heizmaterials, indem die Feuergase die ganze Länge des Herdes bestreichend, ihre Wärme ziemlich vollständig abgeben, und andererseits das langsame Vorrücken des Röstgutes gegen die heisseste Stelle des Ofens vor der Feuerbrücke, wobei eine gleichmässige und vollständige Abröstung erzielt, und das Röstgut vor vorzeitiger Erweichung bewahrt werden kann. Hierbei würden in Folge von Röstreaktionsprocessen Ausscheidungen von metallischem Blei stattfinden. Kiesige Erze sind auch im

Fortschauflungsflammofen am leichtesten abzurösten; bleiglanzreiche und blendereiche machen mehr Schwierigkeiten, erstere wegen ihrer Neigung zum Schmelzen, letztere weil sie sich schwer entschwefeln lassen.

Man hat es bei dieser Röstmethode in der Hand, ob man das Röstgut pulverförmig oder gefrittet oder vollständig geschmolzen erhalten will. Durch letzteres, das Schlackenrösten, wird der Schwefel am vollständigsten entfernt, indem die beim Röstprocess gebildeten Sulfate durch bereits im Erz vorhandene oder zugeschlagene Kieselsäure zerlegt werden. Wenn ein Schlackenrösten beabsichtigt ist, gestaltet man den vor der Feuerbrücke liegenden Theil der Herdsohle zu einem Sumpf, in welchen im letzten Stadium des Röstens das leichtschmelzige Bleiglas niedergeschmolzen wird. Ausser Kieselsäure kann man dem Erzstaub beim verschlackenden Rösten auch Flugstaub und andere Hüttenabfälle, sowie Substanzen, welche den nachfolgenden Schmelzprocess vorbereiten, wie Eisenschlacken, Eisen-

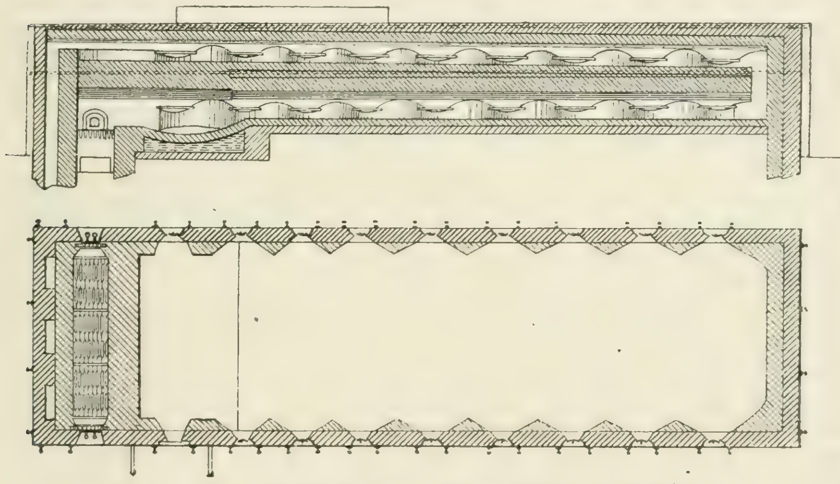


Fig. 131 u. 132. Zweiherdiger Fortschauflungsflammofen zu Mechernich. Längenschnitt und Horizontalschnitt.

erze und dergl. zuschlagen. Es ist mehrfach versucht worden, das Rösten und das Schmelzen in zwei getrennten Räumen vorzunehmen, dergestalt, dass der hinter der Feuerung befindliche, tiefer gelegene Schmelzraum mit dem höher gelegenen Fortschauflungsofen durch einen vertikalen Fuchs verbunden ist. Man hat so die einzelnen Operationen durch beliebige Koncentrirung der Hitze im Schmelzraum und Regulirung im Röstraum besser in der Gewalt (vrgl. Seite 278). Die Feuerbrücke pflegt bei den Fortschauflungsröstöfen der Kühlung wegen hohl hergestellt zu sein. Die vorgewärmte Luft tritt dann an der Oberseite der Feuerbrücke senkrecht zum Strom der Feuergase aus und befördert die Verbrennung und die Oxydationswirkung.

Die Figuren 131 und 132 stellen den Typus des doppelsohligen Flammofens zu Mechernich vor, deren dort 18 in Betrieb sind. Von zwei Seiten wird auf beiden je 15 m langen und 4 m breiten Sohlen gearbeitet, und um dies auf der oberen zu ermöglichen,

sind auf beiden Längsseiten Schienengeleise mit fahrbaren Arbeitsbühnen angeordnet. Der Fassungsraum des Ofens beträgt etwa 50 ts Erz, wovon 8 bis 10 ts innerhalb 24 Stunden gezogen werden, so dass also das Erz während 5 bis 6 Tagen unter beständigem Krählen dem Feuer näher gebracht wird. Wenn gut gearbeitet worden ist, stellt das in den Sumpf niedergeschmolzene Erz eine fast schwefelfreie, homogene, zähflüssige Masse dar. Dieselbe wird alle 6 Stunden in eine durch zusammengelegte Schienen vor dem Ofen gebildete Form abgestochen. Nach dem Erkalten wird das schwarze Bleiglas in Stücke zerschlagen (vrgl. Seite 444).

Der Schmelzprocess. Das Verschmelzen der gerösteten Bleierze hat die möglichst vollständige Abscheidung des Bleis und Silbers, sowie die Verschlackung der Bergart und der schwer reducirbaren Metalloxyde, besonders von Eisen und Zink, zum Zweck. Die Steinbildung spielt eine untergeordnete Rolle, kann jedoch nur selten ganz vermieden werden, denn selbst das Röstgut vom verschlackenden Rösten, meist aus Bleisilikat bestehend, enthält zwar keine Sulfate mehr, aber immer noch geringe Mengen unzersetzter Schwefelmetalle. Je weniger aber die Verschlackung des Erzes mit Kieselsäure durchgeführt ist, desto reichlicher finden sich neben Bleioxyd, Bleisilikat und etwas Bleiglanz auch noch Sulfate von Blei, Zink, Silber, Nickel, Kupfer, welche im Schachtofen wieder zu Sulfiden reducirt werden. Dasselbe ist bei abgerösteten Bleisteinen der Fall. Ausserdem sind darin noch arsen- und antimonsaure Salze vorhanden. Häufig ist es sogar erwünscht, wenn eine mässige Menge Stein sich bildet, weil derselbe durch Ansammlung von Kupfer und Nickel die Gewinnung dieser Metalle ermöglicht, und durch Aufnahme von Arsen und Antimon die Herstellung eines reineren Werkbleis ermöglicht. Unter Umständen werden sogar beim Verschmelzen von Bleiglas rohe Kiese zugesezt, um die Steinbildung zu befördern.

Die Silicirungsstufe des Bleisilikates liegt bei den kieselsäurereichen Mechernicher Erzen noch über Bisilikat (vrgl. Seite 14) und wird meist niedriger gehalten — zu Altenau etwa auf Singulosilikat —, weil zur Verschlackung der Kieselsäure bedeutende Mengen Basen Eisenoxydul und Kalk erforderlich sind. Alle diese Bleisilikate sind leichtschmelzig und dünnflüssig. Sie werden nach Percy durch Glühen mit überschüssiger Kohle theilweise reducirt, indem sich strengflüssige bleiärmere Silikate bilden. Bei Gegenwart genügender Flussmittel wird die Reduktion durch Kohle vollständig. Kohlenoxydgas wirkt auf die dichten Massen des Bleisilikates wenig reducirend ein; metallisches Eisen dagegen und ebenso Eisenoxydul scheiden bei heller Rothglut Blei, beziehungsweise leicht reducirbares Bleioxyd aus demselben aus. Kalk wirkt ebenfalls direkt und indirekt in dieser Richtung, indem er bei hoher Temperatur sowohl Bleioxyd wie Eisenoxydul aus ihren Kieselsäureverbindungen verdrängt. Die Hauptreaktionen treten demnach erst im Schmelzraum auf.

Betreffs der noch vorhandenen und aus den Sulfaten regenerirten Sulfurete von Blei etc. finden dieselben Reaktionen wie bei der Niederschlagsarbeit (vrgl. Seite 411 und 412) statt: dieselben werden durch zugesetztes oder im Ofen durch Reduktion gebildetes

metallisches Eisen unter Bildung von Schwefeleisen zersetzt; daneben greifen in beschränktem Maasse Reaktionen zwischen dem Bleisulfat und Bleisulfid, wie bei der Röstreaktion Platz.

Da die Menge des Bleisulfids in der Beschickung nur eine geringe ist, so braucht nur wenig Eisenoxydul zu Eisen reducirt zu werden; zur Zerlegung des Bleisilikates bedarf man seiner nicht. Zieht man noch die Leichtschmelzigkeit des Bleisilikates in Betracht, so ergiebt sich, dass weit weniger Hitze erforderlich ist wie beim Niederschlagsprocess, und dass eine Schmelzbeschickung zu wählen ist, welche eine leichtschmelzige Schlacke, gewöhnlich ein Singulosilikat giebt. Als Schmelzmaterial wird meist Koks verwandt und die Oefen bekommen deshalb ein weites Gestell, damit die Temperatur im Schmelzraume nicht zu hoch steigt und Eisenausscheidungen vermieden werden. Die Verflüchtigung von Blei und Silber ist in Folge dessen auch nur eine mässige.

Da beim Röstprocess Kieselsäure zugesetzt wird, so sind durchweg nur basische Zuschläge erforderlich. Als solche dienen eisenhaltige Substanzen wie Eisensteine, basische Eisenschlacken, gerösteter Bleistein und Kalk, selten thonige Materialien. Metallisches Eisen wird hauptsächlich zugeschlagen, wenn viel Zinkblende in den Erzen enthalten ist. Wenn stückiges Bleiglas verhüttet wird, bedarf man der Schlacken aus der eigenen Arbeit nicht als Auflockerungsmittel; man setzt dieselben deshalb nur, so weit sie bleireich sind, in geringer Menge zu. Eisenoxydul überwiegt meist die anderen Basen in der Schlacke, doch darf man damit aus zwei Gründen nicht zu weit gehen: einerseits wird dadurch das specifische Gewicht der kieselsäurereichen Schlacke zu sehr erhöht, und andererseits nimmt die Neigung der Schlacke Stein aufzulösen — nicht mechanisch fest zu halten — mit dem Gehalt an Eisen zu (Leobener Jahrb. Bd. **13**, 315). Eine Schlacke, in der sich Eisen zu Kalk wie 4 : 1 verhalten, zeigt diese Eigenschaft schon in hohem Grade; bei dem Verhältniss von 2 : 1 ist sie nicht vorhanden. Gelegentlich kann ein Theil des Eisens durch die billigere Thonerde ersetzt werden (vrgl. Seite 9 und 458).

Speise bildet sich beim Verschmelzen der gerösteten Bleierze in seltenen Fällen, wenn sie stark arsenhaltig sind; häufiger dagegen beim späteren Schmelzen des Steins, in den sich Arsen und Antimon beim Erzschmelzen koncentriren.

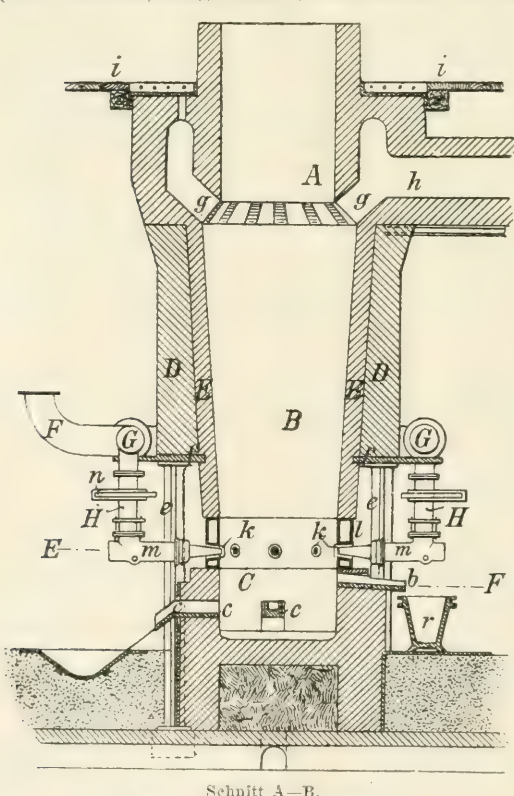
Die Schmelzöfen. Wie beim Niederschlagsverfahren hat auch bei der ordinären Bleiarbeit die verbesserte Construktion der Schmelzöfen Fortschritte in der Verschmelzung der Bleierze gezeitigt, oder treffender, die fortschreitende metallurgische Einsicht hat sich vollkommenere Apparate geschaffen. Den wesentlichsten Fortschritt stellt die Einführung des mehrformigen Rundschachtofens von Pilz in Freiberg für das Röstreduktionsschmelzen dar, welcher auch, in modificirter Form, beim Niederschlagsverfahren Anwendung gefunden hat (vrgl. Fig. 117).

Die Krummöfen mit viereckigem Querschnitt und geraden Wänden oder geneigter Hinter-, bzw. Vorderwand, welche viel Brennmaterial erfordern und zu starker Bleiverflüchtigung Veranlassung geben, sind

gänzlich verschwunden und an deren Stelle Hochöfen (bis zu 10 m hoch) getreten. Niedrige Oefen sind noch im Gebrauch zur Verhüttung zinkischer Erze, so z. B. am Unterharz zweiformige mit trapezförmigem Querschnitt (vrgl. Fig. 137 u. 138).

Freiberg ist der Ausgangspunkt gewesen, von wo sich der gegenwärtig gebräuchliche Rundschachtofen (vergl. Fig. 133, 134; 139, 140) mit seinen zahlreichen Verbesserungen in Bezug auf Windvertheilung, Chargirvorrichtung, Ableitung der Ofengase, Kühlung des Gestells wie der Formen (und den damit verbundenen Vortheilen, hinsichtlich eines reinen Schmelzganges nebst grösserem Ausbringen bei geringerem Brennmaterialverbrauch und geringerer Beschickung) über Europa und Nordamerika verbreitet hat, woselbst ausserdem Oefen nach dem Rachettetypus beliebt sind (vrgl. Fig. 120 bis 124).

Der Schacht dieser Hochöfen erweitert sich nach oben, um bei der kräftigeren Gebläsewirkung durch Verlangsamung des aufsteigenden Gasstromes die Flugstaubbildung zu verringern. Sie sind überwiegend als Tiegelöfen zugestellt; Sumpfofenzustellung findet sich nur bei zähflüssigen und von zinkischen Erzen herrührenden Schlacken. Spuröfen kommen noch seltener vor, weil sich auf der geneigten Herdsohle leicht Ansätze bilden; dagegen wird häufig der auf dem Princip der kommunicirenden Röhren beruhende automatische Stich (Bleibrunnen) angewandt, besonders in den Vereinigten Staaten, wo er zuerst von einem deutschen Hüttenmanne, Arents, zu Eureka an Pilz- und Rachetteöfen eingeführt worden ist. Diese Vorrichtung bietet mancherlei Vortheile: der Bleiabfluss findet kontinuirlich statt, so dass die Regelmässigkeit des Schmelzganges nicht durch das beim Abstechen nöthige Abstellen des Windes gestört wird, und da die Ofensohle beständig mit Blei bedeckt bleibt, so können sich nicht nur keine Ansätze bilden, sondern die Verunreinigungen des Bleis (Zink, Eisen etc.) steigen wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes innerhalb des Ofens zur Oberfläche und gelangen zur Verschlackung, während reineres Blei zu Boden sinkt und aussen abfliesst.



Schnitt A—B.
Fig. 133. Pilz-Ofen zu Schemnitz.

Der automatische Stich ist auch auf manchen Hüttenwerken in Deutschland und Oesterreich-Ungarn eingeführt worden, ohne indessen sich überall behaupten zu können. Zu Schemnitz hat man ihn bei dem dort üblichen Pilzofen in der Weise vereinfacht, dass er nur einen von der Ofensohle ansteigenden Kanal bildet, ausserdem hat der Ofen, den die Figuren 133 u. 134 zeigen, zwei Abstiche *c* für den Stein und zwei Schlackenrinnen *b*. Das Rauhgemäuer *D* des Ofenschachtes ruht mittels eines Tragringes *f* auf acht gusseisernen Säulen *e*. Diese sind durch Eisenplatten verbunden, welche von ihrem Fundament aus Quadern aufwärts den unterhalb des Kühlringes *l* liegenden Theil des Ofens mit Ausnahme der Brustseite unterhalb der Schlackenrinnen umfassen. Der Kernschacht *E* ist aus feuerfesten Steinen aufgeführt. Die acht Formen *k* liegen in acht Segmenten des Kühlrings *l* und empfangen den Wind mittelst der Düsenstöcke *H* durch Vermittlung des ringförmigen Rohres *G* von dem Hauptwindrohre *F*. Die Gase werden durch dreizehn radiale Oeffnungen *d* in einen ringförmigen Kanal *g* von 1,15 m Höhe und 0,27 m Breite und von da in den Hauptkanal *h* (0,40 m + 0,84 m) abgeführt. Der Schacht *B* erweitert sich nach oben bis zu den Gasabführungsöffnungen; der darüber liegende Theil oberhalb des Gichtbodens *i*, mit einem gusseisernen Cylinder armirt, ist cylindrisch und hat dieselbe Weite wie das Gestell.

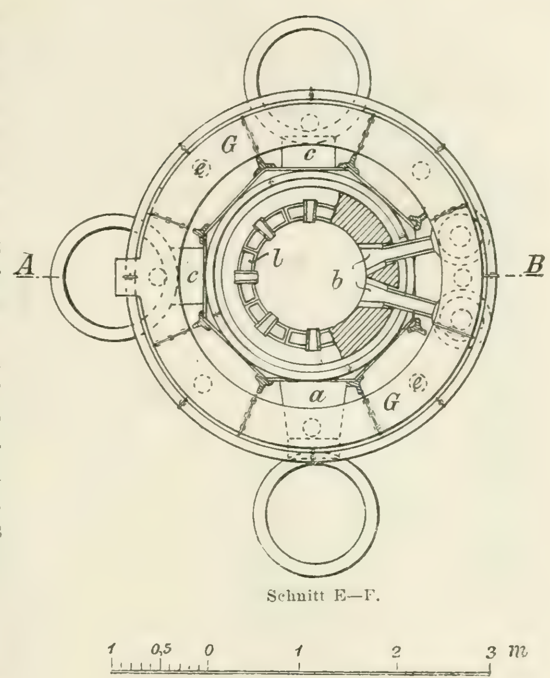


Fig. 134. Pilz-Ofen zu Schemnitz.

Bei geschlossener Gicht werden die Gase unmittelbar unterhalb derselben seitlich in die Flugstaubkammern abgezogen; bei offener Gicht kann dies auch durch einen Gichtmantel oder durch ein centrales, in die Beschickung hineinreichendes Rohr geschehen (vrgl. Fig. 139 und 117).

Das Gestell der Bleihochöfen wird jetzt ganz allgemein mit Wasserkühlkästen oder Kühlringen versehen. Das beste Material für dieselben ist Schmiedeeisen oder Bronce, doch werden sie auch aus Gusseisen hergestellt. Die Kühlringe setzen sich meist aus einzelnen Segmenten zusammen, die mit einander vernietet sind. Sie bestehen aus etwa 10 mm starkem Eisenblech und zum Aufnehmen der Formen gehen mit beiden Wänden vernietete Rohrstutzen

durch sie hindurch. In Amerika führen Oefen mit derartiger Herdzustellung den Namen „water jackets". Man begnügt sich dort nicht, in dieser Weise das Gestell zu schützen, sondern stellt den ganzen Ofenschacht als Wasserkasten aus Eisen- oder Kupferblech her, und verwendet nur für den Tiegel feuerfestes Material. Fig. 135 zeigt einen solchen Ofen nach der Construktion von Wendt (D. Bd. **254**, 485). Die innere Seite des Ofenschachtes überzieht sich alsbald mit

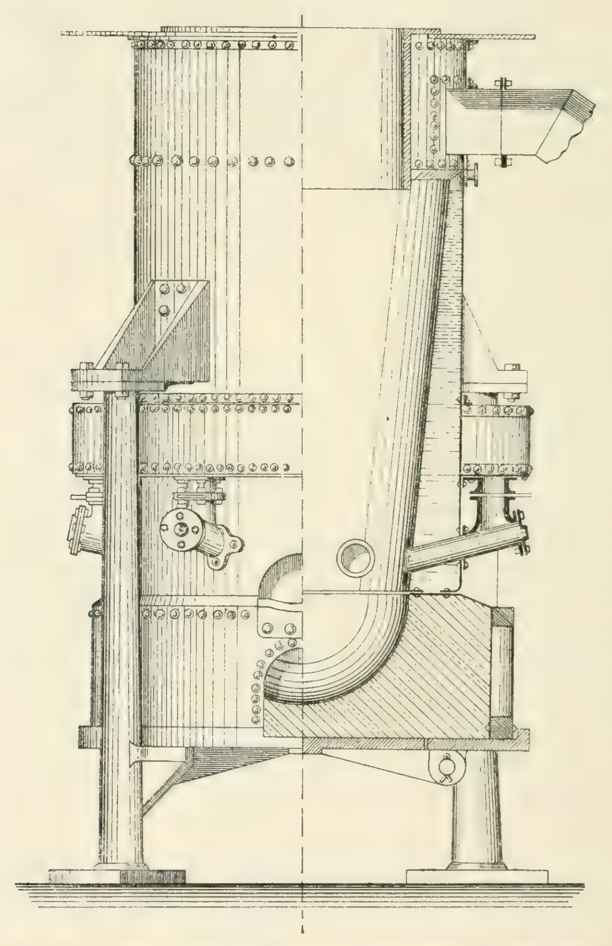


Fig. 135. Nordamerikanischer Ofen mit Wassermantel (Waterjacket).

einer Kruste von Ofenbruch, welche ihn vor rascher Zerstörung schützt. Solche Oefen finden in Amerika auch im Kupfer- und Nickelhüttenbetriebe Verwendung (vrgl. Fig. 66 und 67). Versuche, die Kühlung durch Luft statt durch Wasser zu bewirken, haben nicht zu günstigen Resultaten geführt.

In jüngster Zeit ist der Herbertz'sche Dampfstrahlofen [D.R.P. 29539, 42580, 52644, 52992, 52995, 56205], welcher zum Umschmelzen von Metallen: Roheisen, Stahl, Kupfer, Bronce bereits

eine grosse Verbreitung gefunden hatte, auch mehrfach zur Bleierz- und Kupfererzverhüttung (vrgl. Seite 278) verwendet worden. Zu ersterem Zwecke sind z. B. Oefen zu Stolberg in der Rheinprovinz, zu Cartagena in Spanien, dann in Italien und Chili mit Leistungen von 0,5 bis 3,5 ts die Stunde im Gebrauch.

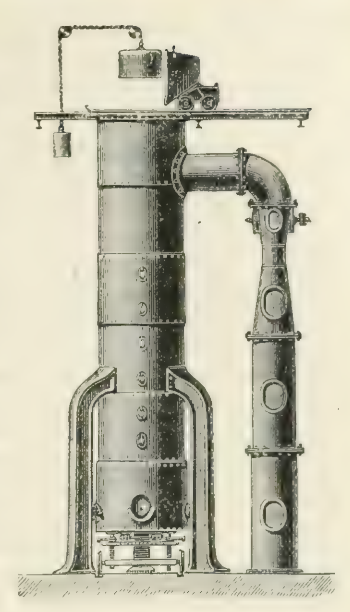


Fig. 136. Dampfstrahlofen von Herbertz.

Im Princip hat der Herbertz'sche Ofen einige Aehnlichkeit mit dem in Spanien gebräuchlichen Zugschachtofen (vrgl. Fig. 127), sonst unterscheidet er sich durchaus von allen anderen metallurgischen Schachtschmelzöfen, indem die Luft nicht durch den Druck eines Gebläses in den Schacht gepresst, sondern durch ein Dampfstrahlgebläse hineingesaugt wird, und zwar nicht durch Düsen, sondern durch eine ringförmige Einströmungsöffnung, die dadurch gebildet wird, dass der Herd vollständig vom Schachte abgetrennt ist, wie Fig. 136 zeigt. Um die Weite dieser Lufteinströmungsöffnung zwischen Oberkante, Herd, und Unterkante, Schacht, reguliren zu können, ist der auf einem Schienengleise fahrbare Herd auf vier starke Stahlspindeln gestellt, welche ihn zu heben und zu senken gestatten. In Folge des sehr gleichmässigen Eintretens der Verbrennungsluft geht auch der Schmelzprocess sehr gleichmässig vor sich. Durch die saugende Wirkung des Gebläses entsteht ein Vakuum im Ofen, wodurch ein Austreten der Gase nach aussen selbst bei Entfernung des Gichtverschlusses zum Chargiren sicher verhindert wird. Die rasch niederschmelzende Beschickung ist im Herde der Einwirkung der Ofengase gänzlich entzogen. Gebläsemaschine und Windleitung mit allem Zubehör sind bei diesem Ofen überflüssig, und als besondere Vortheile desselben lassen sich noch seine einfache Behandlung und leichte Reparatur hervorheben, weil der Schacht und der Herd völlig unabhängig von einander sind. Auf der anderen Seite ist aber nicht zu verkennen, dass die Zugschachtöfen wie die spanischen Pavos keine sehr schwerschmelzige Beschickung vertragen und eine durchlässige Schmelzsäule verlangen.

Der Herbertz'sche Ofen kann auch auf die einfachste Weise mit erhitzter Luft betrieben werden, indem die ringförmige Einströmungsöffnung nach aussen geschlossen und die Luft durch schmiedeeiserne, im oberen Mauerwerk liegende Röhren angesaugt wird. Für das Schmelzen von Bleierzen und Bleiprodukten hat dies allerdings keinen Zweck, wie verschiedene Versuche, Gebläseschachtöfen mit heissem Winde zu betreiben, gezeigt haben. Der Grund hierfür liegt auf der Hand, denn es kommt beim Bleihüttenprocess nicht wie bei der Erzeugung von Roheisen und in einzelnen Fällen beim Kupfersteinschmelzen darauf an, durch Steigerung der Wärmeintensität schwer schmelzbare Beschickungen zum Abschmelzen zu bringen; im

Gegentheil hat man, da die Bleibeschickungen leicht schmelzbar gesetzt werden, eine zu starke Steigerung der Temperatur im Ofen zu vermeiden, um den Eisenausscheidungen und Bleiverflüchtigungen zu entgehen.

1. Röstreduktionsverfahren zu Mechernich. Der Bleierzbergbau am Nordrande der Eifel ist bereits von den Römern und vor ihnen von den keltischen Ureinwohnern betrieben worden. Während sich diese auf die Gewinnung des derben Bleiglanzes in den Klüften des Uebergangskalkes beschränkten, ist man gegenwärtig hauptsächlich mit dem schon 1629 begonnenen Abbau des Knottenerzes im bunten Sandstein beschäftigt, welcher in seinen oberen Theilen in einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 22 m, 0,5 bis 3, im Durchschnitt 2 Proc. Blei führt. Die sogenannten Knotten sind stecknadelknopf- bis erbsengrosse Konkretionen von Bleiglanz und Quarzkörnern, und in den oberen Lagen ist ersterer zum Theil in Weissbleierz übergegangen. Durch Aufbereitung (mit Stromapparaten) werden zunächst die Knotten mit 15 bis 20 Proc. Blei aus der jährlich etwa 1400000 ts betragenden Masse des Haufwerks ausgesondert und aus denselben Schliche mit 60 bis 80 Proc. und Schlämme mit 28 bis 35 Proc. Blei gewonnen: beide zusammengemischt ergeben ein Schmelzerz von 50 bis 60 Proc. Bleigehalt.

Der Betriebsdirektor Jäger der Magdalenenhütte zu Mechernich (B.H.Z. **1875**, 129) gibt folgende Analysen des rohen Schmelzerzes im Monatsdurchschnitt:

	Aus dem östl. Feld.	Aus dem westl. Feld.
Blei	60,40 %	56,62 %
Kupfer	0,17 „	0,29 „
Antimon	0,07 „	0,14 „
Silber	0,0105 „	0,0140 „
Eisen	0,80 „	0,80 „
Nickel	0,10 „	0,04 „
Zink	0,15 „	— „
Kalk	0,88 „	0,93 „
Thonerde	3,60 „	3,84 „
Kieselsäure	22,05 „	21,98 „
Schwefel	9,72 „	9,70 „

Diese sehr reinen, fast kupferfreien und kieselsäurereichen Erze eignen sich ganz vorzüglich für den Röstreduktionsprocess, und der Betrieb zu Mechernich kann als Muster für die ordinäre Bleiarbeit gelten. Zum Abrösten der Erze sind 18 doppelsohlige Flammöfen mit zwei Arbeitsseiten, jeder 15 m lang und 4 m breit, vorhanden (vrgl. Fig. 131 u. 132). Die innere Sohlenlänge beträgt 24 m, die lichte Breite 3,1 m. Die volle Ofencharge beläuft sich auf 52,5 ts. Innerhalb 24 Stunden werden viermal 2 bis 2,5 ts als vollständig geschmolzenes, obsidianartiges Bleiglas abgestochen mit einem Kohlenverbrauch von 15 Proc. des producirten Röstgutes. Zum Auffangen des Flugstaubes dient ein ausgedehntes Kammersystem von 8000 cbm Inhalt. („Der Bergbau und Hüttenbetrieb des Mechernicher Bergwerks-Actien-Vereins“. Köln 1883.) Die Analyse des Röstgutes aus obigen Erzen,

wobei der Durchschnitt von einem kürzeren Zeitraume genommen wurde, ergab:

Blei	64,93 %	62,08 %
Kupfer	0,04 „	0,14 „
Antimon	0,12 „	0,08 „
Eisen	1,53 „	0,56 „
Kalk	1,03 „	1,28 „
Thonerde	4,23 „	4,24 „
Kieselsäure	21,44 „*)	22,77 „
Schwefel	0,70 „*)	0,60 „
Nickel, Zink	nicht bestimmt	nicht bestimmt

Die Hochofenanlage besteht aus 1 runden Pilzofen und 8 sich nach oben etwas erweiternden 7 m hohen Oefen von oblongem Querschnitt, oben 1 m, unten 0,93 m tief, mit je 8 Formen in der Hinterwand, welche mit vier aus Eisen- und Kupferblech zusammengenieteten Kühlkästen versehen sind. Die zu schmelzenden Materialien werden mittels doppelten Chargirtrichters getrennt und schichtenweise aufgegeben. Unterhalb des Trichters nimmt ein weiter Kanal die Ofengase auf und leitet sie in ein gegenwärtig weit über 23000 cbm grosses Kondensationssystem, welches mit einem gegen 100 m hohen Schornstein in Verbindung steht.

Die Beschickung setzt sich zusammen aus 90 Theilen Röstgut, 10 Th. Ofenbruch, 55 Th. Eisenpuddelschlacken (70 Proc. FeO, 30 Proc. SiO_2), 10 Th. Rötheisenstein (50 bis 60 Proc. $CaCO_3$, 2 Proc. $MgCO_3$, 3 Proc. Al_2O_3, 25 bis 30 Proc. Fe_2O_3, 5 Proc. SiO_2), 40 Th. Kalkstein (90 Proc. $CaCO_3$, 5 Proc. $MgCO_3$, 2,5 Proc. Al_2O_3, 1 Proc. FeO, 1,5 Proc. SiO_2), 25 Th. eigenen Haldenschlacken und 22 Th. Koks, d. i. 9 Proc. der Beschickung und 24,4 Proc. des Erzsatzes.

Es fällt Schlacke und etwas Stein, welche in Schlackentöpfen durch Saigerung getrennt werden.

Analysen der Schlacke:

PbS	1,00 %	Pb 0,87 %	1,13 %	Pb 0,98 %
Cu_2S	0,04 „		0,06 „	
Sb_2S_3	nicht best.		0,14 „	
FeS	4,95 %		2,94 „	
FeO	20,89 „		32,64 „	
MnO	2,23 „		1,24 „	
Al_2O_3	9,71 „		8,14 „	
CaO	21,77 „		20,44 „	
MgO	1,13 „		1,18 „	
SiO_2	35,05 „		31,27 „	
Ni, Zn	nicht best.		nicht best.	

Ein Hochofen liefert in 24 Stunden 18000 bis 20000 kg Werkblei mit wenig Verunreinigungen, welches nach der Entsilberung und Raffination als Produkt von hervorragender Reinheit und gleichmässiger Zusammensetzung fast nur zur Herstellung von Bleiweiss

*) In der Analyse sind, wahrscheinlich irrthümlich, 3,70 Proc. Schwefel und 41,44 Proc. Kieselsäure angegeben.

und Krystall-Mennige benutzt wird und seinen Markt ausser in Deutschland in England, Frankreich, Belgien, Holland, der Schweiz und China findet.

Analyse des Werkbleis.		Analyse des Handelsbleis. (Durchschnitt für eine längere Periode.)	
Silber	0,0260 %	Silber . .	0,00040 %
Kupfer . . .	0,1136 „	Kupfer . .	0,00073 „
Antimon . . .	0,0801 „	Antimon .	0,00208 „
Eisen	0,0022 „	Eisen . .	0,00072 „
Nickel . . .	0,0028 „	Zink . .	0,00040 „
	0,2247 %		0,00433 %
Blei	99,7753 „		99,99567 „

Im Jahre 1882 wurde mit 14 Röstöfen und 6 Schmelzöfen gearbeitet und 25055 ts. Handelsblei nebst 5108 kg Silber hergestellt; 1883 belief sich die Erzeugung noch um 10 Procent höher.

2. Das Röstreduktionsverfahren zu Altenau. Zu Altenau wurden die Bleierzschliche früher ebenfalls nach dem Oberharzer Niederschlagsverfahren verhüttet, obgleich dasselbe weniger für sie geeignet war, weil sie mehr Zinkblende und schwerschmelzige Gangart bei geringerem Bleigehalte führen, als die reineren Schliche von Clausthal und Lautenthal:

Blei	54—55 %
Silber	0,08 „
Kupfer	0,09 „
Zink	7—8 „
Kieselsäure . .	14—18 „

Die Arbeit wurde noch schwieriger, als an Stelle der Unterharzer Kupferschlacken Extraktionsrückstände mit 15 bis 20 Proc. Wasser traten. Man ging in Folge dessen zur Röstreduktionsarbeit über. (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. Bd. **31**, 26 ff.) Die verschlackende Röstung wird in einem einherdigen Fortschauflungsofen von 19 m Länge vorgenommen, der auf jeder Seite 15 Arbeitsöffnungen hat. Die günstigsten Resultate erzielt man, wenn auf 55 bis 60 Proc. Blei 15 Proc. Kieselsäure kommen und das Erz unter 2 mm zerkleinert wird. Der Ofen röstet in 24 Stunden 120 Ctr. Schlich ab bei einem Aufwande von 22 Ctr. Steinkohlen (18,3 Proc.). Das Röstgut ist zum grössten Theil gut geflossen, enthält aber noch einige Procente glanziges Erz, worin sich die Hälfte des Silbers und der grösste Theil des Kupfers vorfindet.

Das Schmelzen geschieht in 4 m hohen, 1,2 m weiten Sumpföfen, welche 0,75 m über dem Sohlstein zwei Formen von 7,5 cm Rüsselweite in der Hinterwand haben. Die Windpressung beträgt 14 bis 20 mm Quecksilber. Die Beschickung wird aus 80 Ctr. Röstgut, 20 Ctr. rohem, kiesigem Schlich und durchschnittlich 65 bis 70 Ctr. basischen Vorschlägen: 20 bis 25 Ctr. Puddelschlacke, 20 bis 25 Ctr. Extraktionsrückstände, 15 bis 30 Ctr. Kalk gebildet, wozu noch Schlacken der eigenen Arbeit nach Bedarf gegeben werden. Zum Abschmelzen des vorstehenden Quantums Beschickung (etwa 33 Gichten) sind 33 Ctr. Koks — 33 Proc. des Erzsatzes — erforderlich. Der Brenn-

materialverbrauch ist verhältnissmässig hoch wegen des rohen Theiles der Beschickung. Der Zusatz des kiesigen Schlichs ist nöthig, um die Ansammlung des Kupfers in einen Stein zu bewirken, denn man hat es nicht in der Hand, die Abröstung so zu leiten, dass gerade die erforderliche Menge Schwefel im Rost zurückbleibt. Die Schlacke enthält noch 0,5 bis 0,75 Proc. Blei; bei höherem Gehalte als 0,75 Proc. wird sie repetirt. Die Analyse der Schlacke ergab:

SiO_2	30,32	ZnO	7,27
$BaSO_4$	0,19	Co u. Ni	Spur
Pb	1,13	CaO	16,15
Cu	0,18	K_2O	0,67
Ag	0,0007	Na_2O	0,61
Sb	0,09	P_2O_5	2,04
FeO	35,72	S	1,47
Al_2O_3	3,20		

Wegen des Zinkgehaltes im Erzrost ist der Kalkzuschlag gegenüber dem Eisenzuschlag zur Sättigung der Kieselsäure zu beschränken, damit die Schlacke nicht schwerschmelzig und schwerflüssig wird. Das Metallausbringen ist befriedigend; 98,5 Proc. des Bleigehaltes erhält man direkt im Werkblei. Die Verhüttungskosten — unter Berücksichtigung der nachfolgenden Steinarbeit — stellen sich (nach dortigen Verhältnissen nicht unerheblich) um 6,51 M. auf 100 Ctr. Schlich niedriger als für die alte Niederschlagsarbeit.

Analysen von Oberharzer Werkbleien finden sich Seite 419 unter Raffination des Bleis Seite 468.

3. Unterharzer Bleihüttenprocesse. Unter den fünf Sortimenten, in welche man die aus dem Rammelsberge gewonnenen Erze scheidet (vergl. Seite 283), werden nur die eigentlichen Bleierze auf der Juliushütte bei Goslar und der Sophienhütte bei Langelsheim auf Blei verhüttet (Z. f. B.H.S. **25**, 144 ff.):

Bleierze.

Nach den im Laboratorium zu Oker ausgeführten Analysen.	
Kupfer	0,55 %
Blei	11,79 "
Silber	0,016 "
Eisen	11,86 "
Zink	23,86 "
Mangan	2,18 "
Kobalt und Nickel	0,04 "
Arsen und Antimon	0,12 "
Kieselsäure	1,06 "
Thonerde	1,81 "
Calciumcarbonat	3,72 "
Magnesiumcarbonat	0,89 "
Bariumsulfat	15,97 "
Schwefel	25,00 "
	98,866 %

Ungefähre, aus nebenstehender chemischen Analyse berechnete mineralogische Zusammensetzung:	
Zinkblende	36,0 %
Schwefelkies	24,0 "
Schwerspath	16,0 "
Bleiglanz	14,0 "
Kupferkies	1,5 "
Gangarten	8,5 "
	100,0 %

Die Verhüttung dieser Bleierze geschieht am Unterharz durch ein seit mehreren Jahrhunderten bis zur Gegenwart fast unverändert beibehaltenes Röstreduktionsverfahren. Da wegen der innigen Mengung der Bestandtheile keine Anreicherung durch Aufbereitung stattfinden kann, ist die Anwendung des auf dem Oberharz üblichen Niederschlagverfahrens bei der ungünstigen Zusammensetzung der Erze in Bezug auf Schwefelkies und namentlich auf Zinkblende vollständig ausgeschlossen: man würde beim direkten Verschmelzen nur einen sämmtliche Metalle enthaltenden Stein, aber kein Blei bekommen. Beim Abrösten muss der Schwefel möglichst vollständig, mindestens auf 5 Proc. entfernt werden, da erfahrungsmässig bei einem höheren Schwefelgehalt, wenn schon eine reichlichere Ausscheidung von Stein nicht stattfindet, viel Schwefelzink und Schwefelblei in die Schlacke gehen, wobei ersteres dieselbe so zähflüssig macht, dass der Schmelzprocess beeinträchtigt wird. Es mag hier auf die Studie von Mrázek, „Zur Theorie der ordinären Bleiarbeit zu Přibam“ (Leobener Jahrb. Bd. **13**, 315 ff.) verwiesen werden. Bei einer Abröstung des Erzes auf 5 Proc. Schwefelgehalt treten diese Nachtheile nicht mehr auf: die basische Eisenschlacke bleibt trotz des hohen Barytgehaltes dünnflüssig und der Verlust an Blei in derselben beträgt nur gegen 0,5 Procent.

Auf der andern Seite muss wegen der Geringwerthigkeit der Erze der Röstprocess billig sein, weshalb man die Erze einer dreimaligen Röstung in Haufen unterwirft. Die erste findet in freien Haufen statt, welche als abgestumpfte Pyramiden unten 8,5, oben 3,5 m Seitenlänge haben, gegen 2500 Ctr. Erz enthalten und ungefähr 4 Monate lang brennen. Auf einer 0,5 m hohen, aus Thon und Erzklein aufgestampften Sohle schichtet man 18 bis 21 cbm Holz derart auf, dass Kanäle entstehen, welche der Luft Zutritt gestatten, und in einen Hauptzug münden. Darauf stürzt man nacheinander 1400 bis 1500 Ctr. Stufferz, 850 bis 950 Ctr. Bergerz und zuletzt 80 bis 100 Ctr. Gräupel. Die Röstung schreitet von der Sohle zur Decke vor, und da die Seiten stets mit Erzklein bedeckt gehalten werden, sind die heissen Röstgase gezwungen, die überliegenden Erzschichten zu durchdringen und für die Abröstung vorzubereiten. Gegenwärtig röstet man die kiesreichen Bleierze, etwa ein Drittel der ganzen Menge, in den Röstöfen der Schwefelsäurefabriken zu Oker vor; in früheren Zeiten gaben sie Veranlassung, dass in den auf der Decke der Haufen eingestampften Vertiefungen nennenswerthe Mengen von sublimirtem Schwefel in geschmolzenem Zustande gewonnen wurden.

Nach dem ersten Feuer werden die gröberen Stücke, um dem Feuer neue Angriffsflächen zu bieten, zerschlagen und zusammen mit den vorgerösteten kiesigen Erzen einer zweimaligen Nachröstung in überdachten Räumen unterzogen. Die Röstung im zweiten Feuer dauert 6 bis 7, die im dritten 3 bis 4 Wochen.

Das Erzklein aus der Mitte der Haufen ist sehr reich an Sulfaten (30 bis 35 Proc.), namentlich an schwefelsaurem Zink. Es wird deshalb systematisch ausgelaugt und die Lauge auf calcinirten Zinkvitriol verarbeitet. Bei dem ärmeren Erzklein von der Decke der Rösthaufen lohnt dies Verfahren nicht; um dasselbe aber von dem bei der Verschmelzung schädlichen Zinksulfat zu befreien, überlässt

man es bei längerem Lagern im Freien einem natürlichen Auslaugungsprocess.

Das Verschmelzen der gerösteten Bleierze geschieht theils in zweiformigen Schachtöfen mit trapezförmigem Querschnitt, theils auf der Juliushütte in fünfformigen Rundschachtöfen, die den auf dem Oberharz gebräuchlichen Kast-schen Oefen an Gestalt und Grösse gleichen, aber ein freistehendes Gestell haben, welches erforderlichen Falles mit Kühlwasser berieselt werden kann. Die Konstruktion der zweiformigen Oefen geht aus den Figuren 137 und 138 hervor. Die Höhe der Formen über der Herdsohle beträgt 0,28 bis 0,3 m, die der Gicht über der Hüttensohle 4 m. Der Ofen ist an der senkrecht stehenden Vorwand oben und unten 0,5 m, an der Hinterwand dagegen oben 0,9, unten 1 m breit. Die Rückwand ist geneigt und steht oben 0,85 m und unten im Formniveau 1,1 von der Vorderwand ab. *a* ist der Stechherd, *b* die Schlackentrift, *c* ein Rauchmantel zum Abziehen der Dämpfe vom Vorherd in den Schornstein *d*. Die

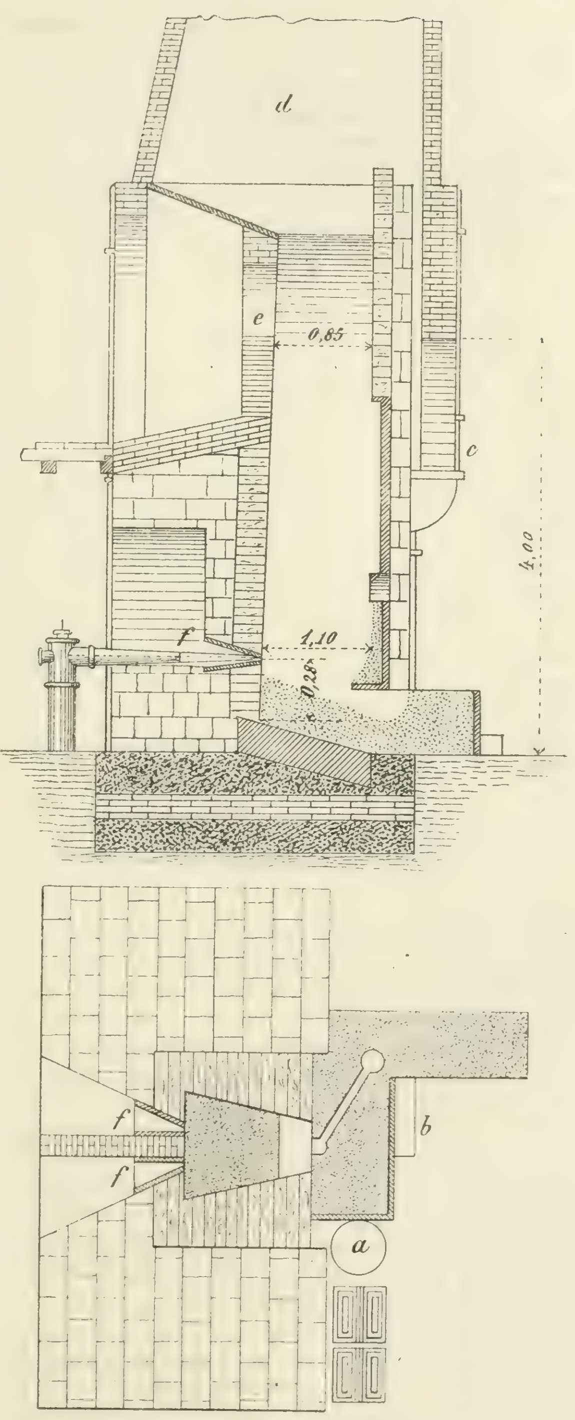


Fig. 137 u. 138. Unterharzer Bleischachtofen. Vertikal- und Horizontalschnitt.

Chargirung wird durch die Oeffnung *e* vorgenommen. Die kupfernen Formen *f* mit 5 cm Rüsselweite haben ein geringes Ansteigen und sind so gelegt, dass sich ihre Axen 0,4 m vor der Vorwand schneiden.

Das zur Verschmelzung gelangende Bleierz besteht aus dem drei Mal gerösteten Erze und den beiden Posten Erzklein, den Rückständen von der natürlichen und künstlichen Auslaugung. Das Gemenge derselben hat folgende allgemeine Zusammensetzung:

Bleioxyd . .	9 %	
Zinkoxyd . .	25 „	
Eisenoxyd . .	25 „	
Schwefel . .	5 „	(theils in Form von Schwefelsäure)
Schwerspath .	20 „	
Kupfer . . .	0,75 „	
Silber . . .	0,015 „	

Die Beseitigung der grossen Menge Zinkoxyd in den Erzen giebt dem ganzen Schmelzprocess sein Gepräge. Ein Theil desselben reducirt sich in der Schmelzzone zu metallischem Zink, dessen Dämpfe sich beim Aufsteigen alsbald wieder zu feinvertheiltem Zinkoxyd oxydiren, welches entweder, aus der Ofengicht entweichend, sich im Flugstaub ansammelt oder sich an den Ofenwandungen als Ofenbruch (Ofengalmei) ansetzt; ein anderer Theil geht in die Schlacke; das unzersetzte und das aus Zinksulfat reducirte Schwefelzink vertheilt sich zwischen diese und den Stein. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass bei einer Eisenoxydul-Barytsilikatschlacke die Fähigkeit Zinkoxyd und Zinksulfid aufzulösen, ohne schwer schmelzbar und zähflüssig zu werden, mit der Basicität zunimmt, so werden auf 100 Gew.-Th. Erzrost 40 bis 50 Th. eisenreiche Schlacken vom Kupferschmelzen zu Oker, nebst 15 Th. Oberharzer Schlichschlacken oder Schlacken von der eigenen Arbeit und 1 bis 3 Th. bleiische Zwischenprodukte (Herd, Gekrätz, ausgelaugter Flugstaub) an Zuschlägen gegeben.

Um zu verhindern, dass sich der Ofen nicht allzurasch durch zinkische Ofenbrüche verstopft, arbeitet man bei mässiger Schachthöhe mit heller Gicht. Dadurch wird allerdings ein grosser Theil des Zinkoxyds mit den Ofengasen fortgerissen; nichtsdestoweniger aber müssen die Oefen immer nach zwei Wochen behufs Entfernung der Ofenbrüche ausgeblasen werden.

Zum Schmelzen verwendet man leichten Obernkirchener Schaumkoks, von dem auf das tägliche Durchsetzquantum von 220 Ctr. bei den zweiförmigen Oefen — die Rundöfen verarbeiten etwas mehr — 44 Ctr. erforderlich sind. Die Windpressung beträgt 25 mm Quecksilbersäule. Bei den zweiformigen Oefen wird der Satz säulenförmig aufgetragen, das Brennmaterial an die Vorderwand, die Beschickung an die Formseite, einmal um das massive Mauerwerk der Hinterwand vor dem Ausbrennen zu schützen, dann um die Schmelzmasse im Vorherde hitziger zu erhalten.

Als Schmelzprodukte fallen 9 Proc. Werkblei und 2 Proc. eines kupferhaltigen Bleisteins, der ganz den Charakter der Skumnas an sich trägt. Derselbe wird nach zweimaliger Röstung bei ähnlicher Beschickung wie beim Bleierzschmelzen durchgestochen und dieser Process so oft wiederholt, bis ein Koncentrationsstein mit

ca. 50 Proc. Kupfer resultirt, der nach Oker zur weiteren Verarbeitung gegeben wird.

Die Schlacke mit 0,5 bis 0,75 Blei, welche grösstentheils abgesetzt wird, zeigt trotz ihrer hochbasischen Eigenschaften keine Neigung zu Eisenausscheidungen; doch greift sie das Ofenmaterial in der Formgegend stark an. Nach einer Analyse aus dem Laboratorium zu Oker, zu welcher zu bemerken ist, dass sich der Schwefelgehalt auf Barium, Zink und Blei vertheilt, ist ihre Zusammensetzung folgende:

Kieselsäure . . .	16,90 %
Eisenoxydul . . .	35,05 „
Zinkoxyd	19,64 „
Schwefelbarium . .	8,13 „
Thonerde	6,31 „
Kalkerde	6,05 „

4. Die Bleihüttenprocesse zu Freiberg. Der Hüttenbetrieb bei der alten Bergstadt Freiberg nahm seinen Anfang bereits im zwölften Jahrhundert. Gegenwärtig gelangen ausser den Blei- und Silbererzen aus der Umgebung von Freiberg auf der Muldener und Halsbrücker Hütte, ebenso wie auf dem Oberharz, auch überseeische, hauptsächlich mexikanische und peruanische Silbererze zur Verarbeitung. Die Erzgänge aus der Umgegend von Freiberg enthalten Mineralien mannigfacher Art. Vom hüttenmännischen Standpunkte werden die von dort stammenden Erze, welche alle mehr oder weniger Silber und oft etwas Gold enthalten, in fünf Klassen getheilt: Bleierze, Silbererze (Dürrerze), Kupfererze (mit durchschnittlich 3 Proc. Kupfer), Zinkerze und Arsen- nebst Schwefelkies haltende Erze (Winkler, „Die Freiberger Schmelzprocesse", Freiberg **1837**; Carnot, Ann. des Mines, **1864**, bis 147; Grand, Ann. des Mines, **1875**, T. **7**, 261 bis 353; Capacci, Rev. univ. des Mines, **1881**, T. **9**, 229 ff.). Die Verarbeitung der letzteren, sowie der arsenhaltigen Hüttenprodukte findet sich unter „Arsen" behandelt (vrgl. Seite 365 ff.). Ausser den bereits genannten Metallen werden noch Wismuth (vrgl. dieses), Antimon, Zinn, Nickel und Kobalt gewonnen, welche, in den Erzen in geringer Menge vorkommend, sich in den Zwischenprodukten koncentriren, und zwar letztere als Speise, Antimon und Zinn aber in Legirung mit Blei als Antimonialblei und Zinnblei. Sämmtliche Erze, mit Ausnahme der Stuffkiese und der amerikanischen Silbererze, gelangen auf nassem Wege aufbereitet zu den Hütten.

a. Erzrösten. Die eigentlichen Bleierze werden in zwei Kategorien gesondert: bleiische Erze mit 15 bis 30 Proc. und Glanze mit 30 bis 80 Proc. Blei. Von den blendehaltigen Erzen gehen die über 25 Proc. Zinkblende enthaltenden in die Zinkhütte, die zinkärmeren werden mit den Bleierzen verhüttet. Der Abröstung der Erze wird die grösste Aufmerksamkeit zugewandt. Die arsenärmeren Stuffkiese mit mindestens 20 Proc. Schwefel, deren Zink- und Kupfergehalt 15 bezw. 1 Proc. nicht übersteigt, werden ebenso wie die Steine in Kilns, die Schliche dagegen in Gerstenhöfer'schen Schüttöfen abgeröstet; doch darf der Gehalt des Röstgutes an Blei höchstens auf 25 Proc. steigen, weil

sonst ihre Neigung zur Sinterung sie für diese Behandlung untauglich macht. Ausserdem werden dieser Arbeit auch die schwefelreichen Abbrände der arsenreichen Erze zugewiesen.

Der Schacht der Kilns, deren 28 vorhanden sind, hat eine lichte Breite von ungefähr 2 m und eine Tiefe von 1,5 m bei einer nutzbaren Höhe von ungefähr 3 m; die Leistung beträgt 1,5 bis 2 ts in 24 Stunden. Jeder der 18 Gerstenhöfer'schen Schüttöfen verarbeitet in 24 Stunden 5 ts Schlich. Die Röstgase mit 5 Vol. Proc. schwefliger Säure passiren vor dem Eintritt in die Bleikammersysteme Kondensationsräume von 2800 cbm Inhalt, damit sich die arsenige Säure möglichst vollständig niederschlagen kann. Wegen des hohen Zinkgehaltes der Erze ist es nöthig, die Abröstung so weit zu treiben, dass die Schmelzbeschickung nur noch 2 Proc. Schwefel enthält. Es genügt dieser Halt einerseits für die Steinbildung und giebt andererseits die Gewähr, dass der grösste Theil des Zinks als Oxyd in die Schlacke geht (vergl. Seite 448). Weil nun in den Kilns noch ca. 8 Proc. und in den Schüttöfen noch ca. 12 Proc. Schwefel im Röstgut zurückbleiben, so ist noch eine Nachröstung erforderlich, welche die Stückerze und Steine in Wellner'schen Röststadeln die Schliche zusammen mit den Bleiglanzen etc. in Fortschauflungs- oder Sinterröstöfen erhalten.

Als Vorbereitung zu letzterer Röstung wird eine Beschikung aus mindestens 150 ts aller zu verschmelzenden blei- und silberhaltigen Materialien gemöllert, welche fast das gesammte Quantum sämmtlicher auf der Hütte angelieferten Erzsorten umfasst, denn ausser den rohen Blei- und Silbererzen und den in Kilns und Schüttöfen abgerösteten Kiesen und Schlichen sind in der Mischung die Arsenkiesabbrände, die Abbrände von der Zinkdestillation, der arsenärmere Flugstaub und sonstige Hüttenabfälle enthalten. Auch die fremden Silbererze werden der Beschickung zugesetzt. Dem Mengenverhältnis nach besteht dieselbe aus ca. 40 Proc. Bleiglanz, ca. 40 Proc. kiesigem Erz, ca. 10 Proc. bleiischem Erz, während der Rest auf die übrigen Materialien entfällt. Das Ziel ist, ein gleichmässig zusammengesetztes Schmelzgut zu erhalten mit 20 bis 25 Proc. Blei, höchstens 10 Proc. Zink, da bei höherem Gehalte daran die Gefahr der Skumnasbildung nahe tritt, und 20 bis 25 Proc. Kieselsäure. Der Kupfer- und Silbergehalt ist wechselnd. Letzterer wird mit Hülfe der fremden Erze so regulirt, dass man 1000 bis 1500 gr in der Tonne Beschickung hat, da man darauf ausgeht, Werkblei mit verschiedenem Silbergehalt für den Pattinsonprocess (vrgl. S. 488) zu erzeugen.

Die Sinterröstung geschah früher in ungarischen und englischen Flammöfen, später in Doppelröstöfen, einer Kombination von Flamm- und Muffelofen über einander. Die jetzigen Sinteröfen, sind einsohlige Fortschauflungsröstöfen, welche ein Fassungsvermögen von 5 bis 6 Posten zu 1,25 bis 1,5 ts haben. Alle drei Stunden wird eine Charge gezogen. Die Abröstung geht im Allgemeinen bis 5 Proc. Schwefel bei Aufwand von ungefähr 25 Proc. Brennmaterial. Das gesinterte Röstgut wird nach dem Erkalten in faustgrosse Stücke zerschlagen.

b. Erzschmelzen. Zum Bleierzschmelzen dienten in den fünfziger Jahren einformige Oefen mit einer Tagesleistung von 3 ts, später

zweiformige Doppelöfen, dann vierformige Stollberger Oefen, alle mit trapezförmigem Querschnitt und als Sumpföfen zugestellt; seit 1865 arbeitet man mit dem achtformigen Pilz'schen Rundschachtofen, der bis zu 80 ts Beschickung in 24 Stunden durchsetzt. Die Figuren 139 u. 140 zeigen den Ofen nach seiner gegenwärtigen Construktion. Der konische Kernschacht C ist aussen von einem Blechmantel *q* umgeben, der mittelst des Tragringes *k* auf gusseisernen Säulen ruht, um ihn vom Gestell unabhängig zu machen. Der Kühlring besteht aus 8 Segmenten von Eisenblech, in deren jedem eine Form von 3 cm Durchmesser liegt. Die Düsen *f* empfangen den Wind vom Haupt-

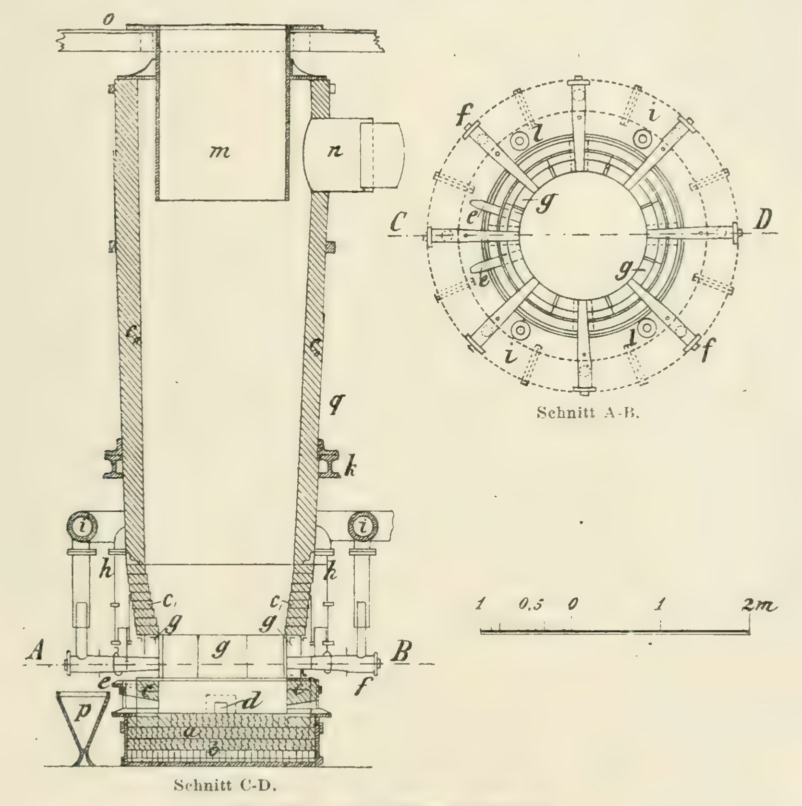


Fig. 139 u. 140. Pilzofen zu Freiberg.

windrohre *i* durch Rohre *h*. Die Rast und der untere Theil des Gestelles besteht aus äusserlich umreiften feuerfesten Steinen c_1 u. *c*, *d* ist der Abstich, *e* die Schlackenrinne, *p* ein Schlackentopf. Die Ofensohle *a* wird von einem Kreuzkanal *b* durchquert. Vom Gichtboden *o* hängt ein Cylinder *m* in die Gicht hinein; die Gase werden seitlich durch das Rohr *n* abgezogen. Der Ofen hat an den Formen einen lichten Durchmesser von 1,50 m, im Kohlensack von 1,70 m, an der Gichtöffnung von 2,10 m; die Höhe der Formen über dem Tiegel beläuft sich auf 0,60 m, diejenige von den Formen bis zum Gichtboden 7 m. Die Windpressung beträgt nach Capacci 30 mm Quecksilbersäule.

Die Schmelzbeschickung wird so zusammengesetzt, dass eine eisenreiche Singulosilikatschlacke sich bildet. Ein Zusatz von Eisenstein ist wegen der grossen Menge der kiesigen Erze selten erforderlich. Um das in der Beschickung enthaltene Zink im Stein und in der Schlacke aufzulösen, setzt man sowohl etwas rohes Erz, bezw. ungerösteten Stein, als auch bedeutende Mengen Schlacken der eigenen Arbeit zu. Auf der Muldener Hütte, wo die Erze zinkreicher sind, kommt der Schlackenzusatz der Erzbeschickung fast gleich; auf der Halsbrücker Hütte kommt man mit weniger aus. Nach Grand betrug beispielsweise die Beschickung für 24 Stunden:

	1.	2.	3.
Geröstetes Erz	40,00 ts	40,00 ts	35,00 ts
Reiche, fremde Silbererze, roh .	1,20 „	0,60 „	0,60 „
Rückstände der Arsenhütte . .	6,00 „	6,00 „	7,00 „
Schlacken	27,50 „	25,00 „	27,50 „
Stein, zwei Mal geröstet . . .	1,00 „	1,00 „	1,00 „
Stein, roh	0,75 „	0,75 „	0,75 „
Déchets d'orfèvre	0,80 „	0,50 „	1,00 „
	77,25 ts	73,85 ts	72,85 ts

Hiervon werden durchschnittlich 7 ts zwischen 0,4 bis 0,7 Proc. Silber enthaltendes Werkblei gewonnen, welches mit gewissen Mengen sämmtlicher in der Beschickung enthaltener Metalle verunreinigt ist, so dass es vor der Entsilberung (Pattinsoniren, neuerdings mit Parkesiren verbunden) raffinirt werden muss (vgl. Seite 464). Bleistein mit 15 bis 20 Proc. Blei, 10 bis 13 Proc. Kupfer, 8 bis 10 Proc. Zink und 0,15 bis 0,2 Proc. Silber fällt in wechselnden Mengen von 1 bis 2,5 ts täglich. Wenn die Beschickung einen gewissen Halt an Nickel und Kobalt besitzt, tritt zwischen Werkblei und Stein etwas Speise auf. Dieselbe wird nach wiederholten Röstungen mit bleiischen Produkten verschmolzen und, bis auf 25 Proc. Nickel und Kobalt angereichert, an die Blaufarbwerke abgegeben. An Schlacken fallen 50 bis 60 Proc. der Beschickung:

	Aeltere Analyse Muldener Hütte.	nach Carnot (1865) Halsbrücker Hütte.	nach Grand (1875).
Kieselsäure	29,733	26,742	32,2
Thonerde	0,210	3,164	7,3
Eisenoxydul	49,104	39,937	42,4
Manganoxydul . . .	2,120	3,471	—
Magnesia	0,127	1,053	—
Kalkerde	5,660	5,458	4,1
Bleioxyd	4,685	4,736	4,9
Zinkoxyd	7,602	13,235	10,0
Kupferoxyd	0,516	0,937	—
Zinnoxyd	—	—	0,6
Schwefel	1,956	3,782	0,4
Arsen	—	0,096	—

Man geht in Freiberg darauf aus, grosse Massen schnell durchzusetzen, unbekümmert darum, ob die Schlacken mehr oder weniger reich ausfallen, da man es wegen des hohen Zinkgehaltes der Erze durchaus nicht in der Hand hat, immer absetzbare Schlacken zu er-

zielen. Gegenwärtig, wo man mehr Flussmittel anwendet, sollen die Schlacken ärmer wie früher ausfallen und im Durchschnitt nur 1,5 Proc. Blei und 0,001 Proc. Silber enthalten. Capacci theilt folgende Beschickung mit: 25 ts geröstetes Erz, 4 ts Rückstände von der Arsen- und Schwefelsäurefabrik, 24 ts Schlacken vom Betriebe und 1 t thonige und kalkige Massen. Der Brennmaterialverbrauch zur Abschmelzung derselben beläuft sich auf 9 bis 10 Proc. Koks.

Analysen von Werkblei finden sich auf Seite 465.

c. Stein- und Schlackenarbeit. Sämmtliche Schlacken werden vor dem Absetzen noch einmal durchgeschmolzen. Früher geschah dies in einer gesonderten Schlackenarbeit, wobei arme Erze zugeschlagen wurden; nachdem man dieselben aber bei der Röstbeschickung zugiebt, ist die Arbeit in der Art vereinfacht worden, dass man ein kombinirtes Stein- und Schlackenschmelzen im achtformigen Rundschachtofen ausführt, bei dem auch fremde Kupfererze zugeschlagen werden. Die Beschickung ist eine wechselnde. Nach Capacci wurde eine Charge von 27 ts geröstetem ersten Stein, 45 ts Bleischlacken, 2,25 ts bleiischen Rückständen, 0,66 ts Treibherd, 1 t Ofenbruch, zusammen 75,8 ts in 24 Stunden mit 6,55 ts Koks durchgesetzt, wobei 1,75 ts unreines Werkblei (mit 0,4 bis 0,5 Proc. Silber) und 1 t zweiter Bleistein (mit 15 Proc. Kupfer und 11 Proc. Blei) erhalten wurden.

Der zweite Bleistein (Kupferbleistein) wird in gleicher Weise wie der erste geröstet und verschmolzen. Es resultirt ein Kupferstein mit 20 bis 25 Proc. Kupfer, der nach seiner Abröstung in Stadeln in englischen Flammöfen (vgl. Fig. 87, 88 u. 89) auf Spurstein mit 50 Proc. Kupfer verarbeitet wird. Die Leistung des Ofens in 24 Stunden beträgt etwa 9 ts in 5 Chargen mit Aufwand von 3 ts Kohlen. Die kupfer- und silberhaltigen Schlacken gehen in die vorigen Arbeiten zurück. Die letzte Steinarbeit ist die Wiederholung dieser Schmelzung im Flammofen unter Zuschlag von quarzigem Material und etwa einem Viertel des Steinrostes Schwerspath (vrgl. Seite 240). Man erhält einen Kupferkoncentrationsstein mit ca. 70 Proc. Kupfer, welcher zwecks der Entsilberung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird (vrgl. Seite 334 bis 336).

Ueber die Verarbeitung der übrigen oxydischen Bleihüttenprodukte von Freiberg findet sich Näheres in einem besonderen Abschnitten (vrgl. Seite 461, 462 u. 463).

5. Die Röstreduktionsarbeit in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Ueber das Vorkommen der Erze und die Construktion der Oefen ist bereits unter Niederschlagsarbeit (vrgl. Seite 419 bis 429) das Nöthige gesagt worden. In Nordamerika besteht ein vorzüglich organisirter Erz- und Metallhandel, was darin seinen Grund hat, dass Bergwerkseigenthümer und Hüttenbesitzer selten eine Person sind, und die wenigsten Hütten die Scheidung des gewonnenen Rohmetalls (silberhaltiges Werkblei) selbst besorgen. Erze werden meist auf Kontrakt oder in öffentlicher Auktion verkauft, und die Vermittelung zwischen Käufer und Verkäufer, welche beide ihre Proben machen, übernehmen die öffentlichen Probiranstalten (Z. f. B. H. u. S. Bd. **25**, 95 ff.; B. H.Z. **1879**, 447; **1889**, 309). Die Einheitssätze bilden die Notirungen für die betreffenden Metalle an einem der Haupt-

handelsplätze, New-York, San Francisco etc., und für die Hüttenkosten, welche sich zusammensetzen aus den Kosten des Transportes zur Hütte und von der Hütte, aus Löhnen, Brennmaterial etc., Metallverlust und Generalunkosten, werden je nach der Oertlichkeit verschiedene Abzüge gemacht, welche ausserdem von der leichteren oder schwereren Verhüttbarkeit des Erzes abhängen. Für geschwefelte Erze ist der Abzug grösser wie für oxydische, ein Gehalt an Zink, Schwerspath, Kieselsäure etc. bedingt für jedes Proc. über einen gewissen Betrag hinaus einen besonderen Abzug; bei einem für die Verhüttung förderlichen Eisenoxyd- oder Kalkgehalt wird der Abzug auf Hüttenkosten dagegen entsprechend vermindert. Für den Bleigehalt der Erze speciell wird ein gewisses Minimum gefordert und für jedes fehlende Proc. ein Extraabzug gemacht. In Colorado ist die Berechnung des Kaufpreises der Erze zu einem ziemlich komplicirten System ausgebildet; einfacher ist die Sache in Utah, wo z. B. für Verlust an Blei durchweg 10 Proc. und für Verlust an Silber 5 Proc. (mit gewissen Korrekturen nach den New-Yorker Notirungen) in Abzug gegebracht werden.

Das Röstreduktionsverfahren hat seit Mitte der achtziger Jahre in den Vereinigten Staaten von N. A. sehr an Umfang gewonnen, weil die geschwefelten Erze mit dem in die Tiefe fortschreitenden Abbau zunahmen. Im allgemeinen röstet man die Erze, welche mehr als 5 Proc. Schwefel enthalten. Nach dem Berichte von Hahn bediente man sich — in Nevada und Kalifornien — Anfangs der siebenziger Jahre zum Schlackenrösten der kleinen, Galmadors genannten, mexikanischen Oefen in der Form, die ihnen Küstel gegeben hatte; gegenwärtig giebt man grossen Flammöfen von 30 bis 40 Fuss Länge, 10 bis 12 Fuss Breite und ein bis drei und mehr Etagen zum Rösten von Bleierzen den Vorzug. Die Sohle wird in 4 bis 5 Herde getheilt zur Aufnahme von ebenso viel Chargen in verschiedenen Stadien der Abröstung. Nach dem Ziehen einer Charge rücken alle folgenden nach und am anderen Ende des Ofens wird eine neue Charge aufgegeben. Die Behandlung des Röstgutes ist die allgemein übliche, früher beschriebene (vrgl. Seite 436 ff.).

Ausser den Hütten im Westen haben auch viele der im Osten gelegenen Werke, welche sich hauptsächlich mit Bleientsilberung und Bleiraffination befassen, Schmelzöfen zur Verhüttung der aus den Erzdistrikten des Westens bezogenen Erze. Noch mehr als die bedeutenden und zugleich ältesten „Smelting and Refining Works" von Balbach zu Newark bei New-York befasst sich deren günstiger zu den Erzproduktionsstätten gelegene Filiale zu Omaha in Nebraska mit dem Verschmelzen von Bleierzen. Aehnliche Werke sind die Pennsylvania-Hütte bei Pittsburg in Pennsylvanien, mehrere Hüttenwerke bei San Francisco und desgleichen in und bei Chicago in Illinois. Vorzüglich eingerichtet ist auch die „St. Louis Smelting and refining Co." zu Cheltenham bei St. Louis. Man röstet dort die geschwefelten Erze in Freiberger Fortschauflungsöfen von gewöhnlichen Dimensionen und stellt, wenn es angeht, Bleisilikat her. Vier Mann rösten 9 ts in 24 Stunden. Zum Schmelzen bedient man sich runder Schmelzöfen von 4,3 m Höhe mit 0,9 m Durchmesser an den Formen und 1,1 m im oberen Schacht. Das

Gestell ist mit water jackets versehen, aber wegen häufig eintretenden starken Steinfalls hat man keinen Arent'schen Bleibrunnen angebracht. Der Ofen hat drei Formen mit 64 mm Düsenweite; die Windpressung beträgt 20 mm Quecksilbersäule. Koch fand bei Besichtigung der Hütte folgende Beschickung vorgelaufen: 100 Ctr. gut geröstetes, kalkiges Erz aus Montana mit 26 Proc. Blei, 100 Ctr. zu Bleisilikat verschlackend geröstetes Erz aus Utah (Telegraph Mine), 40 Ctr. Puddelschlacken von St. Louis, 5 Ctr. Eisenabfälle, 60 Ctr. Glätte vom Treiben mit 0,03 bis 0,04 Proc. Silber und 160 Ctr. Bleischlacken aus dem eigenen Betriebe und zwar nach Möglichkeit diejenigen, welche mehr wie 0,002 Proc. Silber und 1 Proc. Blei enthalten. Man setzt mit dem Ofen 20 ts Erz in 24 Stunden durch und erhält 10 ts Werkblei und bei kupferfreien Erzen 0,5 ts Stein. Man richtet die Bleideckung so ein, dass das Werkblei höchstens 1,2 Proc. Silber aufnimmt.

Bei den meisten Bleischachtöfen ist der Arent'sche Bleibrunnen angebracht. An dem Verhalten des Bleis im Abstichkanal erkennt der Schmelzer, wie der Ofen arbeitet. Ist derselbe in gutem Gange, so hat das Blei eine glänzend rothe Färbung und steigt und fällt mit dem Anlassen oder Abstellen des Gebläses; sobald es eine dunkle Färbung annimmt, liegt eine Störung durch Sauenbildung oder dergleichen vor.

Das System, die Beschickung zu möllern, ist nicht auf allen Werken dasselbe. Auf einigen Hütten hält man den Satz an Brennmaterial fest und verändert nach Bedürfniss die Schmelzcharge; auf den meisten macht man es umgekehrt, was jedenfalls zweckentsprechender und für den Ofen zuträglicher ist. Das früher vielfach vorkommende rohe empirische Verfahren, die einzelnen Theile der Beschickung nach Gutdünken aufzugeben, ohne eine richtige Beschickung zu machen, ist ganz verschwunden; vielmehr sind die amerikanischen Bleihüttenleute darin sehr heikel geworden und widmen dem Beschicken der Erze behufs der Schlackenbildung die grösste Aufmerksamkeit.

Man beobachtete, dass die Bildung gewisser krystallisirter Schlacken besonders gute Schmelzresultate im Gefolge hatte und suchte diese Schlacken künstlich herzustellen, wozu eine genaue Kenntniss aller schlackengebenden Bestandtheile nöthig ist. Um eine typische Schlacke von bleibender Zusammensetzung zu erhalten, setzte man an Stelle des Chargirens nach Volumen — des alten Scheffelsystems — das Chargiren nach Gewicht. Bisilikat- und Subsilikatschlacken erzeugt man ihrer schlechten Eigenschaften wegen nicht absichtlich; als wichtigste Schlacke für den Bleihüttenprocess gilt die Singulosilikatschlacke. Nach den Erfahrungen der amerikanischen Schmelzer sollen solche Schlacken, in denen sich Kalk zu Eisenoxydul wie 1 : 2 bis 1 : 4 verhält, metallurgisch wie kommerciell den Anforderungen am besten entsprechen. Magnesia und Baryt werden nach ihren Molekulargewichten auf Kalk umgerechnet, die sparsam vorkommenden Alkalien in ähnlicher Weise berücksichtigt und Thonerde wird meist als Basis in Rechnung gestellt. Nach Eilers ist eine Singulosilikatschlacke von der Zusammensetzung $6\ FeO, 3\ SiO_2 + 4\ CaO, 2\ SiO_2$ ($CaO : FeO = 1 : 2$) durch ihre physikalischen Eigenschaften

wohl charakterisirt und nimmt bei genügendem Brennmaterialaufwand weder Blei noch Silber auf. Wenn der Eisengehalt der Erze bedeutender ist, leistet eine nach der Formel $6\,FeO, 3\,SiO_2 + 2\,CaO, SiO_2$ ($CaO : FeO = 1 : 4$) zusammengesetzte Monosilikatschlacke, von schwarzer Farbe, mit rostbraunem Ueberzuge und faseriger Struktur, gute Dienste. Sie nimmt schon etwas Blei und Silber auf, was sich rasch steigert, wenn der Eisenoxydulgehalt noch mehr wächst, aber sie ist mehr geeignet Zinkoxyd aufzunehmen ohne schwerschmelzig zu werden als jene. In Utah wird für eisenarme Erze, um den kostspieligen Eisenzuschlag zu umgehen, durch Zusatz von thonhaltigen Materialien das Verhältniss von Kalk zu Eisenoxydul auf 1 : 1 erhöht und eine sich gut bewährende Schlacke nach dem Typus $6\,FeO, 3\,SiO_2 + 8\,CaO, 4\,SiO_2 + 2\,Al_2O_3, 3\,SiO_2$ hergestellt; Hahn und Keyes wollen sogar bei Mangel an Kieselsäure mit einer ausgesprochenen Aluminatschlacke guten Erfolg gehabt haben.

Bleischlacken werden abgesetzt, wenn sie weniger als 1 Unze (0,003 Proc.) Silber und 1 Proc. Blei enthalten; Analysen von solchen Schlacken sind nach Keyes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	38,30	39,37	33,27	40,01	29,01
Eisenoxydul	30,88	30,44	33,65	32,12	39,61
Manganoxydul	1,35	1,89	1,53	0,65	0,90
Thonerde	0,65	0,55	0,27	0,31	3,46
Kalk	21,77	21,58	23,80	22,04	18,63
Magnesia	2,13	2,23	2,16	1,04	2,88
Schwefel	0,26	0,35	0,37	0,47	0,75
Bleioxyd	0,37	0,55	0,58	0,65	0,58
Zinkoxyd	3,46	3,44	3,56	2,68	3,90
Kupferoxyd	—	—	—	—	0,21
	99,17	100,40	99,19	99,97	99,93

Die silberreichere Schlacke geht in den Process als Solvirungsmittel zurück. Flugstaub 2,5 bis 3 Proc. vom Erzgewicht — nach Hahn bei feinen Erzen bis 15 Proc. — wird mit Kalkmilch oder besser mit Eisenvitriol eingebunden und beim Rohschmelzen zugesetzt; ebenso werden Ofenbruch und Gekrätz roh mit verschmolzen, nachdem das Schlechte durch Sortiren ausgesondert ist.

Der Verlust an Silber beim Rösten soll gewöhnlich nicht über 3 Proc. betragen, aber bei Gegenwart von Antimon, Arsen und Zink bis zu 20 Proc. steigen können. Beim Schmelzen ist der Verlust an Silber durch Verflüchtigung gering, wenn genug Blei zum Decken (cover) desselben da ist. Man rechnet gewöhnlich 100 Unzen Silber (0,3 Proc.) auf die Tonne Blei; zu Leadville jedoch bedeutend mehr. Dort werden häufig bei silberreichen Erzen Chargen mit nur 7 Proc. Blei verhüttet, wobei eine starke Verflüchtigung an Blei stattfindet. Trotzdem hält sich nach Hahn der Silberverlust zwischen 3 bis 4 Proc., während der Gesammtverlust an Blei auf 13 bis 15 Proc. steigt. Auf den „Hornsilver Works" im südlichen Utah, wo die Chargen bleireicher sind, beträgt der Bleiverlust 8,71 Proc.

Das erzeugte silberhaltige Werkblei (base bullion) wird zur

Raffination und Entsilberung einer der elf grossen Entsilberungswerke der Union überwiesen (vrgl. Seite 469 u. 492).

Verarbeitung der oxydischen Hüttenprodukte. Bei den Bleihüttenprocessen fallen eine Anzahl schon mehrfach erwähnter Zwischenprodukte, welche das Blei überwiegend als Oxyd enthalten, von denen die einen: Flugstaub, Herd, Ofenbrüche, Gekrätz vom Erz- und Steinschmelzen, meist wieder in die Bleiarbeit zurückgehen; andere hauptsächlich bei den Raffinationsprocessen (vrgl. Seite 464 ff.; 488 ff.; 501 ff.) erhaltene: Glätte, Krätzen, Abstrich, Abzug und ausserdem die reichen Schlacken werden theils ebenfalls beim Erz- und Steinschmelzen zugesetzt, in vielen Fällen aber durch besondere Operationen für sich weiter verarbeitet, sei es, dass ihre Menge für jene Verwendung zu gross ist, sei es, dass sie wie die Glätte ein Fertigprodukt ergeben, oder dass man gewisse in ihnen angereicherte Unreinigkeiten nicht wieder in die Hauptarbeit zurückbringen will.

Das Schlackenschmelzen. Das Verschmelzen der Bleischlacken wird selten in Flammöfen vorgenommen. Schachtöfen sind dazu geeigneter und zwar verwendet man für Schachtofenschlacken meist dieselben Typen wie sie bei der Erz- und Steinarbeit benutzt werden. Wenn das Schmelz gut, dem man auch allerhand Rückstände zufügt, strengflüssig ist, müssen natürlich die Oefen eine entsprechende Höhe und Gebläsewirkung haben. Für die leichtflüssigeren Schlacken und Rückstände von der Flammofen- und Herdarbeit sind dagegen sogenannte Schlackenherde, niedrige Schachtöfen, in Gebrauch. Der spanische (castilianische) Schlackenherd hat einen kreisrunden Querschnitt von 1 m Durchmesser, 1,6 m Höhe und 2 bis 3 Formen; der englische Schlackenherd mit einer einzigen Form in der Hinterwand ist viereckig (0,6 × 0,7 m) und nur 1 m hoch. Der letztere hat auch im Osten der Ver. Staaten von N.A., in Missouri und Wisconsin, Verbreitung gefunden. Die Beschickung darf nicht zu bleireich sein und höchstens 35 Proc. Blei enthalten. Bei schwerflüssiger Beschickung hilft man sich durch Zuschlag von Puddelschlacken oder Flussspath. Zum Abschmelzen der Schlacke sind etwa 10 bis 14 Proc. Koks erforderlich. Man lässt das Blei durch eine Lage von Kleinkoks fliessen, um es frei von Krätze zu erhalten; es fällt aber in der Regel härter und unreiner aus als das direkt aus den Erzen gewonnene.

An manchen Orten hat man die alten, reichen Schlacken früherer Betriebe mit Nutzen einer neuen Verhüttung unterworfen, wie zu Přibram. In Spanien fand die wieder ins Leben tretende Bleihüttenindustrie grosse Mengen der von den Carthagern und Römern hinterlassenen Rückstände vor; besondere Bedeutung haben aber in Griechenland die Schlacken- und Erzhalden im Lauriongebirge (Attika) erlangt, deren grössten Teil ein umfangreicher Berg- und Hüttenbetrieb zur Zeit der Blüthe Athens, vor und nach den Perserkriegen, dort aufgehäuft hat. Seit 1865 besteht ein geregelter Betrieb auf der Hütte zu Ergastiria, welcher durch die neue Laurion-Gesellschaft seit 1874 sehr erweitert und vervollkommnet ist. Die alten Erzhalden hat die griechische Regierung 1871 als Staatseigenthum reklamirt.

Die Schlacken der alten, längst überwucherten Halden enthalten nach Dietz:

Kieselsäure	27,50	bis	35,70	%
Bleioxyd	8,00	„	15,36	„
Zinkoxyd	2,00	„	9,00	„
Eisenoxydul	14,00	„	25,00	„
Thonerde	3,00	„	9,00	„
Kalk	10,00	„	28,00	„
Magnesia	1,00	„	3,00	„

und ausserdem geringe Mengen Kupfer, Nickel, Mangan, Antimon, Arsen und hin und wieder auch Fluor.

Die alten Bergwerkshalden, die sogenannten Ecvoladen, welche stark verwittert in Form von kleinen Bruchstücken (Garbiglia genannt) noch schmelzwürdige Theile enthalten, werden durch eine im grossen Maassstabe angelegte Aufbereitungsanstalt unter sehr bedeutenden — über 40 Proc. beim Blei und über 50 Proc. beim Silber — Verlusten von 6,6 Proc. Blei und 0,1207 Proc. Silber auf 19,081 Blei und 0,3 Proc. Silber angereichert.

Das Verschmelzen dieser Produkte geschah Anfangs mit bedeutendem (etwa ein Drittel betragenden) Bleiverluste in spanischen Schlackenherden; später wurden vierformige Pilz'sche Tiegelöfen von 6,10 m Höhe eingeführt, für welche die Verluste sich nach Mitzopulos (D., Bd. **272**, Heft 11 bis 13) auf 20 bis 24 Proc. Blei und 12 bis 18 Proc. Silber belaufen; wovon indessen ein grosser Theil im Flugstaub wiedergewonnen wird.

Man setzt die Beschickung durch Gattirung der theils briquettirten Aufbereitungsprodukte von den alten Halden mit geschwefelten Erzen aus den tieferen Horizonten der alten Gruben unter Zuschlag von Eisenstein, Kalkstein und Hüttenabfallprodukten zusammen, wobei etwa 14 Proc. Koks und anderes Brennmaterial — bei den spanischen Schlackenherden häufig die doppelte Menge — verbraucht werden. Eine griechische Gesellschaft verschmilzt Beschickungen mit etwa 8 Proc. Blei und erzeugt jährlich gegen 10 000 ts Werkblei von folgender Zusammensetzung:

Blei	99,014	%
Silber	0,150	„
Kupfer	0,167	„
Arsen	0,087	„
Antimon	0,549	„
Eisen	0,035	„

Eine französische Gesellschaft, im Besitz des besseren Theiles von Laurium, exportirt die reicheren Erze nach Frankreich — darunter 1887 33 000 ts geröstete Zinkblende mit 30 bis 40 Proc. Zink — und verhüttet an Ort und Stelle nur briquettirte Erze mit 8 bis 12 Procent Blei.

Das Glättefrischen. Diese Operation hat vor Einführung des Pattinson- und des Parkes-Cordurié-Verfahrens (vrgl. Seite 488 ff.), als noch alles Blei durch den Abtreibeprocess entsilbert wurde, eine weit grössere Bedeutung gehabt als gegenwärtig, wo meist nur die durch jene Arbeiten angereicherten Bleie abgetrieben werden. Die beim Ab-

treibeprocess entstehende Glätte ist von verschiedener Zusammensetzung. Die gegen Ende des Treibens fallende ist silberreich und geht zur Bleiarbeit zurück; dasselbe ist der Fall mit der ersten unreineren Glätte. Von dem mittleren Produkt der feinpulverigen gelben Glätte (Silberglätte) und der leichtzerreiblichen rothen Glätte (Goldglätte) verkauft man so viel, als der Markt aufzunehmen vermag; der Rest, besonders die stückige Glätte, wird verfrischt.

Zum Reduciren der Glätte dienen dieselben Oefen wie zum Erzschmelzen, also Flammöfen, Schachtöfen und eventuell Herdöfen, doch gebührt den Flammöfen der Vorzug, weil darin bei niedriger Temperatur unter geringerer Verflüchtigung und Verschlackung ein reineres Blei gewonnen wird; auch eignen sie sich besser zur Verarbeitung feinpulverigen Materials.

In Freiberg frischte man die Bleiglätte in den siebenziger Jahren in den vierformigen Stollberger Oefen, welche in 24 Stunden 35 bis 40 ts davon unter Zuschlag von 4 ts Schlacken und 0,35 bis 0,40 ts Flussspath mit einem Koksaufwande von 3 bis 4,5 ts durchsetzten. Jetzt gebraucht man dazu die achtformigen Rundschachtöfen, deren Leistung in 24 Stunden 60 ts Glätte, 6 ts Schlacken vom Erzschmelzen, 0,6 ts Flussspath beträgt bei einem Koksverbrauch von etwa 4 ts oder 6 Proc. der Beschickung. Diese enthält gegen 80 Proc. Blei, d. i. zehn Mal so viel wie beim Erzschmelzen; das reichlich sich bildende, relativ reine Frischblei, muss alle halbe Stunden abgestochen werden. Die Frischschlacken, welche 10 Proc. Blei und darüber enthalten, werden beim Erzschmelzen mit aufgegeben.

In England wird das Glättefrischen in Flammöfen gewöhnlicher Construction vorgenommen. Der Herd dieser Oefen hat eine nach dem Stich hin geneigte Sohle, welche zum Schutze des Mauerwerks, nachdem der Ofen zur Rothglut gebracht ist, 5 bis 7 cm hoch mit Kohlen- oder Koksklein als Unterlage für die Glätte bedeckt wird. Das Blei sammelt sich in einem Sumpf, aus dem es kontinuirlich in einen eisernen, geheizten Kessel oder in einen in der Hüttensohle hergestellten Herd abfliesst beziehungsweise von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Häufig wird vor dem Stich ein Damm aus Gestübbe angebracht, um die Schlacke besser zurückzuhalten. Die Beschickung besteht aus einem Gemenge von Glätte und reiner Kohle, oder aus wechselnden Lagen beider. Die Operation ist gewissermaassen eine Art Saigerung. Die Reduktion geht zunächst bei mässiger Rothglut vor sich. Nach 1 bis 2 Stunden erfolgt ein reichlicher Abfluss von reinem Blei. Wenn derselbe nachlässt, wird stärker geheizt und die Masse im Ofen durchgearbeitet. Es erfolgt nun eine zweite Portion weniger reines Blei. Bei den alsdann noch im Ofen verbleibenden Rückständen findet sich ein grosser Theil der Verunreinigungen des Bleis. Dieselben werden entweder auf Hartblei verschmolzen, oder, wenn sie kupferhaltig sind, der Steinarbeit zugeführt. Die von dem reducirten Blei vor und nach dem Ausschöpfen abgezogenen Krätzen gehen zur Aussaigerung in den Flammofen zurück (B. H. Z. **1869**, 40).

Einige eigenartige Verfahren des Glättefrischens mögen noch erwähnt werden. Bei dem sibirischen Glätteherd, der vor der

Glättegasse des Treibofens (vrgl. Seite 498) Aufstellung findet, erzielte man die Reduktion der Glätte auf einfache und billige Art dadurch, dass dieselbe durch eine Säule glühender Holzkohlen rann. Dieser Herd fand nach Kerl auch auf deutschen und ungarischen Hütten Verwendung; erschwerte aber die Arbeiten am Treibherde durch Vermehrung der Bleidämpfe. — Percy berichtet über ein in China angewandtes Verfahren, wonach die kleinstückige Glätte in Tiegeln erhitzt, durch Einrühren von Schwefel reducirt wird. Unter Entwicklung von schwefliger Säure ($2\ PbO + S = Pb_2 + SO_2$), ohne Bildung von Bleisulfat, entsteht reines, weiches Blei, welches zu 1 bis 2 Pfund schweren Stücken gegossen wird.

Gewinnung von Hartblei. Beim Abtreiben antimonhaltiger Bleie bilden sich nach dem Abzug der Krätzen (vrgl. Seite 467) antimonreiche Abzüge (schwarze Glätte). Dasselbe ist der Fall bei der Raffination, sei es dass dieselbe das Blei für die Entsilberungsprocesse vorbereitet, sei es beim Wasserdampfen nach der Zinkentsilberung (vrgl. Seite 494). Alle diese Produkte werden auf Hartblei (Antimonialblei) eine Blei-Antimonlegirung von feinkörnig krystallinischem, silberglänzendem Bruche und bedeutender Härte, verarbeitet. Der Antimongehalt wechselt von 10 bis 30 Proc. und geht in einzelnen Fällen noch darüber hinaus. Die Reduktion der antimonhaltigen Abstriche und Abzüge (Abstrich-, Hartbleifrischen), wie das Glättefrischen ausgeführt, wird am zweckmässigsten wegen der Strengflüssigkeit des Materials in Schachtöfen unter reichlichem Schlackenzuschlag vorgenommen; da aber die Abstrichprodukte meist noch silberhaltig und häufig zu arm an Antimon sind, um diese Arbeit direkt auszuführen, werden sie vorher einem Abstrichsaigern in Flammöfen — in Přibram benutzt man hierzu den Treibherd — unterworfen.

Zu Freiberg entzieht man den Abstrichen von der Bleiraffination einen Theil des Bleies und damit das Silber durch Einschmelzen (Verblasen) in einem Flammofen unter Zusatz von 2 Proc. Koks. Der Antimonabstrich besteht aus:

PbO	59,2 %
Sb_2O_5	11,9 „
SnO_2	2,2 „
As_2O_5	12,2 „
Al_2O_3	2,5 „
Fe_2O_3	2,7 „
ZnO	0,3 „
CaO	1,8 „
MgO	0,3 „
SO_3	0,2 „
SiO_2	7,4 „
	100,7 %

Es werden in 24 Stunden 7 ts bei einem Verbrauch von 1,05 ts Steinkohlen und 0,35 ts Braunkohlen verarbeitet und dabei 1,9 ts silberhaltiges Werkblei und 3 ts entsilberter Antimonabstrich mit 10 bis 14 Proc. Antimon erhalten. Von diesem frischt man in 24 Stunden 22,5 ts unter Zuschlag einer gleichen Menge von armen Bleischlacken oder Schlacken derselben Arbeit im Hochofen, bei einem Brennmaterialaufwande von 8,1 ts Koks (18 Proc. der Beschickung), und gewinnt dabei 31,5 ts Antimonfrischblei mit einem durchschnittlichen Gehalt von 18 Proc. Antimon, 3,0 Proc. Arsen und 0,4 Proc. Zinn.

Das Antimonfrischblei wird mit dem, bei der Zinnbleigewinnung erhaltenen, entzinnten Antimonblei in gusseisernen Kesseln von 15 ts Fassungsraum umgeschmolzen (Gutschmelzen) und 4 Stunden lang durch eingetauchte frische Holzstücke gepolt, um eine gleichmässige Mischung zu erzielen, die Unreinigkeiten in den sich bildenden Schlickern abzuscheiden und Arsen zu verflüchtigen. In 24 Stunden können 17 ts mit Aufwand von 11 ts Brennmaterial (Braunkohlen und Steinkohlen) verarbeitet werden, und man erhält dabei 2,5 ts Polschlicker und 14,5 ts verkäufliches Antimonblei mit einem durchschnittlichen Gehalte von

Antimon . . .	15,0	%
Arsen	2,5	„
Zinn	0,3	„

Aus den Pohlschlickern werden durch Ansaigern und aus den Frischschlacken des Antimonabstriches durch zweimaliges Umschmelzen im Hochofen, das eine Mal für sich allein, das andere Mal mit Zuschlag von 10 Proc. Kalkstein weitere Quantitäten Antimonblei für das Gutschmelzen gewonnen (Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenw. im Königr. Sachsen **1883**, 15).

Gewinnung von Zinnblei. Die Verarbeitung des Zinnabstrichs (vrgl. Seite 467) ist eine zeitraubende, mit Schwierigkeiten verknüpfte, weil die Anreicherung an Zinn, d. i. die Trennung desselben vom Antimon nur nach und nach durch oxydirendes Schmelzen erfolgen kann. Alle anderen Versuche der Anreicherung und Trennung auf trockenem und nassem Wege haben praktisch keinen Erfolg gehabt.

Die Verarbeitung des Zinnabstrichs, dessen Zusammensetzung:

PbO	70,35	%
SnO_2	12,53	„
Sb_2O_5	12,50	„
As_2O_5	4,73	„
CuO	0,61	„

ist, der also in der Hauptsache ein Gemisch von antimonsaurem und zinnsaurem Bleioxyd darstellt, gleicht der des Antimonabstrichs. Zunächst wird eine Entsilberung im Werkbleiraffinirofen unter Einmengen von 5 Proc. Reduktionskohle vorgenommen, und dabei 46 Proc. silberhaltiges Werkblei und 53 Proc. entsilberter Zinnabstrich:

Blei	58,0	%
Zinn	11,5	„
Antimon . . .	14,5	„
Arsen	7,0	„
Kupfer	0,2	„

erhalten, welcher beim Verschmelzen über einem vier- oder achtformigen Hochofen unter Zuschlag von 150 Proc. Schlacken vom Verfrischen des entsilberten Antimonabstrichs oder von der eigenen Arbeit 55 Proc. Zinnfrischblei I mit durchschnittlich 11,8 Proc. Zinn, 10,3 Proc. Antimon und 3,5 Proc. Arsen liefert.

Das Zinnfrischblei I unterliegt in einem 20 ts fassenden Raffinirofen mit flachem Herde von 35 cm Tiefe, 1,75 m Breite und 3,5 m Länge der Entzinnung. Nach dem Einschmelzen lässt man von beiden Seiten der Feuerbrücke einen Gebläsestrom über das Bad streichen, wobei sich zunächst vorwiegend Zinn oxydirt, und ein zinnreicher, aber wegen seines hohen Bleigehaltes noch gelber Abstrich in Pulverform (Zinnpuder I) bildet. Derselbe wird mit einer eisernen Krücke durch die Arbeitsöffnung abgezogen und so lange Zinnfrischblei nachgesetzt, bis der Vorrath erschöpft ist. Bei abnehmendem Zinngehalt beginnt das Bad von entweichendem Antimon zu dampfen, und das Oxydationsprodukt geht durch dunkelgrau in schwarzgrauen dünnflüssigen Antimonabstrich über. Man sticht jetzt aus dem Herde 57 Proc. entzinntes Antimonblei mit 15,0 Proc. Antimon, 1 Proc. Arsen und 0,5 Proc. Zinn ab, welches für die Antimonbleigewinnung geeignet ist.

Der Zinnpuder I wird darauf unter Zuschlag von 200 Proc. Schlacken vom Verfrischen des entsilberten Zinnabstriches im Hochofen verschmolzen, wobei 72,5 Proc. Zinnfrischblei II fallen, welches man in derselben Weise, wie den ersten Zinnpuder, im Flammofen auf Zinnpuder II verbläst. Bei dessen Verfrischen über einen eigens dazu von Schertel konstruirten, 3 m hohen Schachtofen mit Sumpf und offener Brust, fallen, unter Verbrauch von 20 Proc. Koks, 75 Proc. Zinnblei und eine geringe Menge sehr saigere Schlacke. Diese wird der Frischarbeit des Zinnpuders I wieder zugetheilt, während die zinnreichen Schlacken vom Verschmelzen des letzteren für sich ohne Zuschlag über einen Hochofen umgeschmolzen, und dann genügend metallarm abgesetzt werden. Die Zusammensetzung der beiden Zinnpuder ist folgende:

	Zinnpuder I		Zinnpuder II.	
Blei	63,83	%	44,74 bis 49,86	%
Zinn	10,85	„	27,59 „ 24,28	„
Antimon . .	11,89	„	13,22 „ 11,97	„
Arsen	3,00	„	0,95 „ 0,48	„
Kupfer . . .	0,56	„	2,72 „ 0,95	„
Sauerstoff u. a.	9,87	„	10,78 „ 12,46	„
	100,00	%		

Das Gutschmelzen des Zinnbleis wird in einem gusseisernen Kessel von 15 ts Fassungsvermögen rasch bei hoher Temperatur zur Vermeidung einer starken Schlickerbildung — der Abgang beträgt etwa 7 Proc. — ausgeführt, da man dadurch nur ein gleichmässiges Metallgemisch erzielen will. Das hierdurch gewonnene verkäufliche Zinnblei enthält im Durchschnitt

33 Proc. Zinn
14 „ Antimon
1 „ Arsen

ist von grauweisser Farbe, feinfkörnigem Bruch, und sehr geeignet zu Lagermetall und feinem Metallguss. (Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenw. im Königreich Sachsen. **1883,** 1 bis 15.).

Raffination des Bleis.

Alles beim Erz-, Stein- oder Schlackenschmelzen fallende Werkblei ist durch fremde Metalle verunreinigt und im Allgemeinen um so mehr, je komplexer die verhütteten Erze waren. Als gewöhnliche Beimengungen finden sich: Kupfer, Eisen, Zink, Antimon, Arsen, Wismuth, Schwefel, Silber, Gold und als seltenere Nickel, Kobalt, Zinn, Cadmium. Von diesen Verunreinigungen muss das Rohblei nach den gegenwärtigen Anforderungen fast gänzlich befreit werden, um als Handelsblei zu gelten. Die Reinigung geschieht durch Saigern oder durch oxydirende Schmelzungen.

Diejenigen Metalle, welche mehr mechanisch beigemengt als legirt im Blei enthalten sind: Eisen, Kupfer, Zink, Nickel, können am leichtesten entfernt werden, da sie vermöge ihres geringeren specifischen Gewichtes im geschmolzenen Blei an die Oberfläche steigen, von wo sie theilweise metallisch, theilweise oxydirt mit Blei vermengt als Krätzen abgezogen werden. Dieselben Metalle lassen sich in Folge ihrer Strengflüssigkeit durch Aussaigern von Blei trennen und bleiben als Saigerkörner zurück.

Viel schwerer sind Antimon und Arsen, welche mit dem Blei wirkliche Legirungen eingehen, aus dem Werkblei zu entfernen. Bei längerem oxydirenden Schmelzen bilden sie geschmolzene Massen von antimon- und arsensauren Bleioxyden (Abzug, Abstrich); theilweise verflüchtigen sie sich, besonders Arsen. Wismuth, leichtflüssig und von hohem specifischen Gewicht, hat eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff wie Blei; es lässt sich deshalb durch die erwähnten Processe nicht vom Blei trennen, reichert sich vielmehr wie das Silber in demselben an und verschlackt sich erst gegen Ende des Treibens mit den letzten Antheilen Blei. Aus diesen Glätten und den damit durchtränkten Partieen des Herdes wird das Wismuth gewonnen (vergl. Wismuth).

Das Saigern des unreinen Werkbleis, als Vorbereitung zur Raffination durch oxydirendes Schmelzen geschieht namentlich, wenn viel Kupfer vorhanden ist und wird in Flammöfen mit geneigter Herdsohle vorgenommen.

a. Reinigung durch Saigern. Zu Freiberg gewinnt man durch Verschmelzen der dortigen komplexen Erze sehr unreines Werkblei, welches bis zu fünf Procent fremde Substanzen enthält. Zur Entkupferung unterzieht man es einer Saigerung in drei kleinen Flammöfen mit geneigter Sohle und vorn anschliessendem Sumpfe. Das Werkblei wird durch Arbeitsöffnungen an den beiden Langseiten des Herdes nahe der Feuer-

brücke auf eine Eisenplatte eingesetzt und bei mässiger Temperatur langsam zum Abschmelzen gebracht. Das aussaigernde Blei läuft in den Sumpf, von wo es mittelst einer eisernen Rinne mit beweglicher Kelle in Ingots gefüllt wird; die auf dem Herde zurückbleibenden Saigerdörner werden gegen die Brücke hin gearbeitet, um noch etwas Blei herauszupressen. In 24 Stunden verarbeitet man 20 ts Rohblei mit Aufwand von 2,3 bis 3,4 ts Brennmaterial. Nach Schertel (Jahrb. f. d. B.- u. H. i. Königr. Sachs. 1882, 176) zeigte eine Post von 17 ts Werkblei vom Erzschmelzen der Muldener Hütte folgende Verunreinigungen:

	Werkblei nach Schertel
Silber	0,544 %
Kupfer	0,940 „
Wismuth	0,066 „
Arsen	0,449 „
Antimon	0,820 „
Zinn	0,210 „
Nickel und Kobalt	0,055 „
Eisen	0,027 „
Zink	0,022 „
Schwefel	0,200 „
	3,333 %

Der Rückstand beläuft sich auf 2 bis 5 Proc. des Einsatzes und enthält von den Bestandtheilen des Werkbleis über 90 Proc. des Kupfers, Nickels und Kobalts, etwa ein Viertel des Arsens, wenig Antimon, Silber, Zinn und gar kein Wismuth. Die Saigerdörner und das Saigerblei haben folgende Zusammensetzung:

	Saigerdörner nach Schertel (v. d. obigen Quantum)	Saigerdörner nach Grand	Saigerblei nach Grand
Silber	0,17 %	0,29 %	0,760 %
Blei	62,40 „	14,38 „	97,082 „ (d. Diff.)
Kupfer . . .	17,97 „	28,38 „	0,032 „
Wismuth . .	—	—	0,070 „
Arsen . . .	2,32 „	4,93 „	0,560 „
Antimon . . .	0,98 „	4,26 „	0,710 „
Zinn	0,04 „	1,82 „	0,780 „
Nickel u. Kobalt	1,09 „	2,72 „	0,006 „
Eisen	0,43 „	4,58 „	Spuren
Zink	0,07 „	0,42 „	Spuren
Schwefel . .	4,00 „	8,58 „	—
Sauerstoff . .	1,87 „	?	—
	91,34 %	70,36 %	100,000 %

Die fehlenden Procente kommen auf Herd, Schlacken und Asche.

Nach der Auffassung von Schertel ist die Möglichkeit, das Kupfer und Nickel der Freiburger Bleie in einer verhältnissmässig so geringen Quantität von Saigerdörnern abzuscheiden, durch den Gehalt des Werkbleis an Schwefel und Arsen bedingt, welche zu Stein- und Speisebildung Veranlassung geben.

Das Saigerblei ist noch keineswegs rein genug, um dem Pattinson- bezw. Parkesprocess überwiesen zu werden, sondern bedarf wegen

seines Gehaltes an Arsen, Antimon und Zinn noch einer weiteren Reinigung.

b. Reinigen durch oxydirendes Schmelzen. Die Reinigung des Bleis durch oxydirende Schmelzung wird allgemein je nach dem Grade der Reinheit des Werkbleis verschieden ausgeführt, nämlich durch einfaches Abschäumen, durch Polen oder durch partielles Abtreiben; auch die beim Pattinson- und Parkesverfahren stattfindende Raffination gehört grössten Theils hierher. Vor Einführung dieser beiden, unter Entsilberung des Bleis (vrgl. Seite 488 u. 490) beschriebenen Verfahren, von denen das letztere ausserordentlich reines Handelsblei liefert, suchte man die schwerer oxydirbaren Verunreinigungen wohl durch Schmelzen mit oxydirenden Substanzen, wie Salpeter, Soda etc. zu beseitigen, ein Verfahren, welches gegenwärtig kaum noch Anwendung finden dürfte; die primitive Entfernung des durch den Parkesprocess in das Blei gekommenen Zinks durch: Kochsalz und Bleisulfat fand der Verfasser indessen 1893 zu Fernezely in Oberungarn noch in Anwendung.

Das Abschäumen, d. h. das Abziehen der sich an der Oberfläche des geschmolzenen Werkbleis beständig bildenden Haut von schwerschmelzigen Metallen und Oxyden (Schlicker, Krätze, Bleidreck) geschieht sowohl im Stichherd wie bei jedem Einschmelzen in Kesseln und ist in seiner häufigen Wiederholung das Hauptmoment der beim Pattinsonprocess stattfindenden Raffination. Bei ganz reinen Bleien, z. B. bei dem von Mechernich, genügt das einfache Abschäumen als Vorbereitung zum Parkesprocess; bei weniger reinen Bleien, wie bei denen vom Oberharz, muss die oxydirende Wirkung der Luft durch Polen unterstützt werden.

Das Polen geschieht in ähnlicher Weise, wie bei der Raffination des Kupfers und des Zinns (vrgl. Seite 305 u. 383), durch Eintauchen von frischem Holz, Einrühren von feuchter Kohlenlösche etc. in das Metallbad. Zunächst ist die Wirkung eine rein mechanische, indem durch die sich entwickelnden Gase die Oberfläche des Metalls in wallende Bewegung versetzt und dadurch die oxydirende Wirkung der Luft vervielfältigt wird, dann auch bei überhitztem Blei eine chemische durch oxydirende Wirkung des Wasserdampfes. Beim Raffinieren mit Wasserdampf nach Cordurié (vrgl. Seite 493) tritt bald die eine, bald die andere Wirkung in den Vordergrund. Durch Polen kann man eine weitgehende Reinigung des Bleis erzielen, allein bei stark verunreinigten Bleien dauert die Operation zu lange, weshalb man — eventuell nach vorangegangener Saigerung — seine Zuflucht zur Raffination durch theilweises Abtreiben mit oder ohne Windzuführung im Flammofen nimmt. Auch Treibherde finden dazu Verwendung.

Zu Freiberg geschieht die Raffination des Saigerbleis in 4 englischen Flammöfen bei Dunkelrothglut unter Einwirkung eines gepressten Luftstromes, der zu beiden Seiten der Feuerbrücke auf das Bleibad geleitet wird. An einer Langseite befindet sich eine Chargiröffnung, an der anderen Seite der Abstich und vorne eine kleine Arbeitsöffnung. Die Feuerbrücke ist mit der Grösse der Chargen erhöht worden und liegt gegenwärtig, wo man 20 ts einsetzt, 1,13 m über der mit ein Zehntel Neigung nach dem Fuchs aus feuer-

festen Steinen hergestellten Herdsohle. Eiserne Herdpfannen hat man wegen verschiedener Uebelstände verlassen. Eine Charge für Werkblei vom Erzschmelzen dauert durchschnittlich 35 bis 36 Stunden.

Im Verlaufe der Operation bilden sich nacheinander eine Reihe verschieden zusammengesetzter und verschieden gefärbter Abstriche:

I. Ungeschmolzener zinnreicher Abstrich.
II. Geschmolzener gelber arsenikalischer Abstrich.
III. Geschmolzener schwarzer antimonreicher Abstrich.
IV. Schwarzer krystallinischer Abstrich.
V. Grünlichgelber Abstrich.

Nach Grand ist die Menge der einzelnen Abstriche im Verhältniss zum Einsatz und ihre ungefähre Zusammensetzung folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
	1 bis 2	2 bis 3	2	3 bis 3,5	5 bis 7	%
Zinn	9	1 bis 2	—		—	„
Arsen	6	11	5	3	0,5	„
Antimon	6	5	8	6	2	„

Der zinnreiche Abstrich I wird auf Zinnblei (vrgl. Seite 463) verarbeitet; die Abstriche II bis V bilden das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Antimonbleis (vrgl. Seite 462).

Man wendet bei der Raffination des Freiberger Saigerbleis mit bestem Erfolg das Polen mittelst Wasserdampf nach Cordurié's Verfahren an, indem man je nach der Reinheit des Bleis ein oder mehrere Male ein eisernes Rohr in das Bad senkt und durch dasselbe trockenen Wasserdampf einbläst. Geschieht dies nach dem Abziehen des grüngelben Abstriches, so entsteht neuerdings ein dunkelfarbener, reichlich Antimon und Zinn enthaltender Abstrich, einestheils durch die kräftigere Oxydationswirkung des Wasserdampfes, anderentheils wegen der besseren Mischung des Bades.

Der Brennmaterialaufwand beträgt etwa 7 Proc. Das zurückbleibende raffinirte Blei — etwa 84 Proc. des Einsatzes — ist genügend rein, um dem Pattinsonprocess unterworfen zu werden, nach dessen Beendigung es weniger als ein Zehntel Procent Unreinigkeiten enthält:

Pattinsonblei von Freiberg 1875.

Kupfer	0,0356	%	0,0601	%
Wismuth	0,0424	„	0,0203	„
Antimon	0,0010	„	0,0011	„
Eisen	0,0009	„	0,0014	„
Zink	0,0000	„	0,0005	„
Silber	0,0015	„	0,0012	„
	0,0814	%	0,0846	%

Der Abtreibeprocess, welcher zwecks Entsilberung des Werkbleis bis zur völligen Oxydation des Bleis getrieben wird, ist zugleich ein Raffinationsprocess. Derselbe findet sich unter Silber (vrgl. Seite 500 ff.) genau beschrieben. Vor Einführung der neueren Entsilberungsverfahren nach Pattinson und Parkes-Cordurié hatte der Abtreibeprocess eine grössere Bedeutung als jetzt. Die nach Abziehen der Krätzen und Abstriche fallende reine Glätte wird zu Handelsblei gefrischt.

Die Oberharzer Bleie erreichten dabei nach Hampe folgenden Grad der Reinheit:

Oberharzer Frisch- oder Muldenblei.

Blei	99,7912	%
Kupfer	0,060	„
Antimon	0,134	„
Arsen		
Wismuth	Spur	
Silber	0,0028	„
Eisen	0,003	„
Zink	0,004	„
Nickel	0,005	„
	100,0000	%

Durch das Abheben der Schlicker (Abschäumen), was bei den Oberharzer Bleien als Vorbereitung zur Zinkentsilberung genügt, erfährt das Werkblei eine Reinigung, welche von Hampe für das Clausthaler Werkblei genauer untersucht ist:

Clausthaler Werkblei von 1870.

	Vor Abheben der Schlicker.		Nach Abheben der Schlicker.	
Blei	98,92944	%	99,0239	%
Kupfer	0,1862	„	0,1096	„
Antimon	0,7203	„	0,7066	„
Arsen	0,0064	„	0,0053	„
Wismuth	0,0048	„	0,0050	„
Silber	0,1412	„	0,1420	„
Eisen	0,0064	„	0,0042	„
Zink	0,0028	„	0,0017	„
Nickel	0,0023	„	0,0017	„
Kobalt	0,00016	„	0,00017	„
Cadmium	Spur		Spur	
	100,00000	%	100,0000	%

Die Reinheit, welche die Oberharzer Bleie nach den neueren Raffinationsverfahren erlangen, zeigen folgende Analysen nach Hampe:

	Pattinson-Blei vor Verwendung der Unterharzer Kupferschlacken beim Schlichschmelzen.		Parkes-Cordurié-Blei von Lautenthal nach Verwendung der Kupferschlacken. 1871		1883/84	
Blei	99,9662	%	99,985712	%	99,98843	%
Kupfer	0,015	„	0,001058	„	0,00071	„
Antimon	0,010	„	0,004701	„	0,00414	„
Arsen	—		—		—	
Wismuth	0,0006	„	0,004742	„	0,00449	„
Silber	0,0022	„	0,000500	„	0,00053	„
Eisen	0,004	„	0,002684	„	0,00085	„
Zink	0,001	„	0,000603	„	0,00047	„
Nickel	0,001	„	—		Spur	
Cadmium	—		—		0,00038	„
	100,0000	%	100,000000	%	100,00000	%

Bleiraffination in den Vereinigten Staaten von N.A. In Amerika ist die Entsilberung des Werkbleis, „base bullion“ genannt, womit sich elf grosse Entsilberungswerke im Westen und Osten der

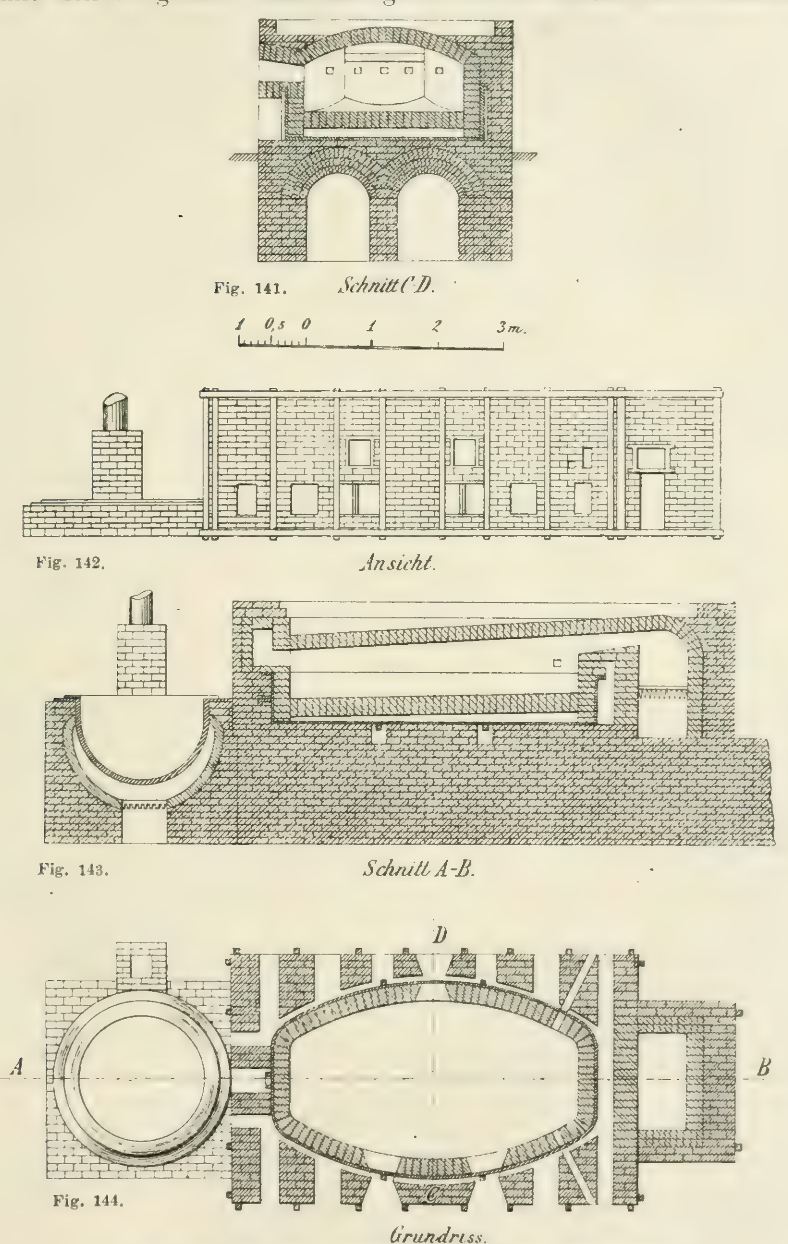


Fig. 141, 142. 143 u. 144. Nordamerikanischer Blei-Raffinationsofen.

Union befassen, wegen des hohen Silbergehaltes der Erze von hervorragender Bedeutung Da das Werkblei meist stark verunreinigt ist. muss es vor der Zinkentsilberung raffinirt werden. Hierzu

sind grosse Flammöfen in Gebrauch, welche nach der gebräuchlichen Einrichtung der Anlagen den höchsten Platz einnehmen, so dass das gereinigte Blei von dort direkt in die tiefer aufgestellten Entsilberungskessel abgelassen werden kann. (Egleston: „The Metallurgy of Silver, Gold and Mercury in the U.St.“, Vol. I, 80 ff.).

Bei den Raffiniröfen (Fig. 141, 142, 143, 144), welche auch zur Entzinkung des entsilberten Bleis verwandt werden, ist der Herd in eisernen Schalen hergestellt und möglichst gross bemessen, um einen kontinuirlichen Betrieb der ganzen Anlage aufrecht erhalten zu können. Die Schalen bestehen aus Gusseisen und sind dann oft aus mehreren Stücken zusammengeschraubt, besser eignet sich viertelzölliges vernietetes Eisenblech. Der Boden der Pfanne ruht häufig auf Schienen. Die Figur zeigt die auf den „Germania Works“ bei Salt Lake City in Utah und den Werken der „St. Louis Smelting and Refining Company“ bei St. Louis in Missouri gebräuchliche Konstruktion. Die Feuerung ist 2 Fuss 3 Zoll breit und 4 Fuss 5 Zoll lang. Der Herd hat eine Länge von 13 Fuss, in der Mitte beträgt seine Breite 7 Fuss 3 Zoll und an der Feuerung und am Fuchs 3 Fuss 6 Zoll. Der Eintritt der Luft geschieht durch drei quadratische Oeffnungen von 4 Zoll Seite in der gekühlten Feuerbrücke und durch zwei weitere an ihren Seiten.

Die eiserne Schale wird mit einer Lage Koks, darüber mit einem Gemisch von vier Fünftel Thon und ein Fünftel Koksklein (brasque) bedeckt, und hierauf der Herd aus feuerfesten Steinen aufgeführt und zwar oft in Form eines umgekehrten Gewölbes, welches sich gegen Vorsprünge am Rand der Pfanne stützt. Man beabsichtigt durch Anwendung der eisernen Schalen den Herd von unten kühl zu halten und das Blei auf alle Fälle am Durchbrechen zu verhindern. Die Gefahr liegt nahe, dass das unter die Herdsohle dringende Blei den Herd in die Höhe treibt und da dieser fatale Fall oft genug eintritt, hat man auf den Germania Works Löcher in die Ecken der Eisenplatten gebohrt. Das Ablaufen des eingedrungenen Bleis durch dieselben zeigt zugleich an, dass Gefahr im Verzuge ist. Der Herd ist gegen die nach dem Fuchs zu oder auf einer Langseite gelegene Abstichöffnung geneigt. Diese besteht aus Gusseisen und ist mit einer gusseisernen Pfanne verschraubt oder mit einer schmiedeeisernen vernietet. In der auf einer Langseite liegenden Chargirthür ist eine Rolle angebracht, um die Reibung des Gezähes zu vermindern.

Die Charge wird, je nach der Reinheit des Bleies, so bemessen, dass das Quantum nach der Raffination für die Füllung des ersten Kessels ausreicht. Auf den erwähnten beiden Werken beläuft sie sich auf 22 bis 24 ts; bei der „Pennsylvania Lead Company“ zu Mansfield Valley auf 25 bis 26 ts.

Das Einschmelzen erfolgt bei mässiger Rothglut, etwa in zwei Stunden, auf welcher Temperatur das Blei gegen drei Stunden gehalten wird, worauf man die Kupferkrätzen (1,5 bis 2,5 Proc. des Einsatzes) mit Kratzen aus Birkenholz abzieht. Alsdann wird helle Rothglut gegeben und 12 bis 15 Stunden fleissig umgerührt, damit sich Antimon und Arsen verschlacken und verflüchtigen. Bei 3 bis 4 Proc. Verunreinigungen führt man die Raffination bei freiem Luftzutritt durch; darüber hinaus wird das Polen mit trockenem Wasserdampf zur Hilfe genommen und die Krätzen häufiger ab-

gezogen. Beim Polen greift die beständig an die Herdwand spülende Glätte die Ziegel stark an. Man kann dem nach amerikanischer Weise durch Wasserkühlung begegnen (water back), welche auch (als water jacket) die Haltbarkeit der Herdschalen vergrössern würde.

Vor dem Abziehen der Krätzen werden Kohlen untergerührt, um einen Theil des Bleioxyds zu reduciren. Wenn sich keine Abzüge mehr bilden, kühlt man den Ofen ab, und hält die Charge bei niedriger Temperatur geschmolzen, bis der Zinkentsilberungskessel frei wird. Die reine Bleiglätte wird nicht abgezogen; so bald sie anfängt sich zu bilden, steift man sie mit pulverisirtem Kalk an und lässt sie beim Abstechen im Ofen, wo sie bei der nächsten Charge die Oxydation der leichter oxydirbaren Metalle unterstützt.

Auf den Germania Works und anderswo liegt vor dem Raffinirofen ein Polkessel, wie die Figur zeigt, in dem das entsilberte Blei nach seiner Entzinkung auf dem Herde weiter gepolt wird.

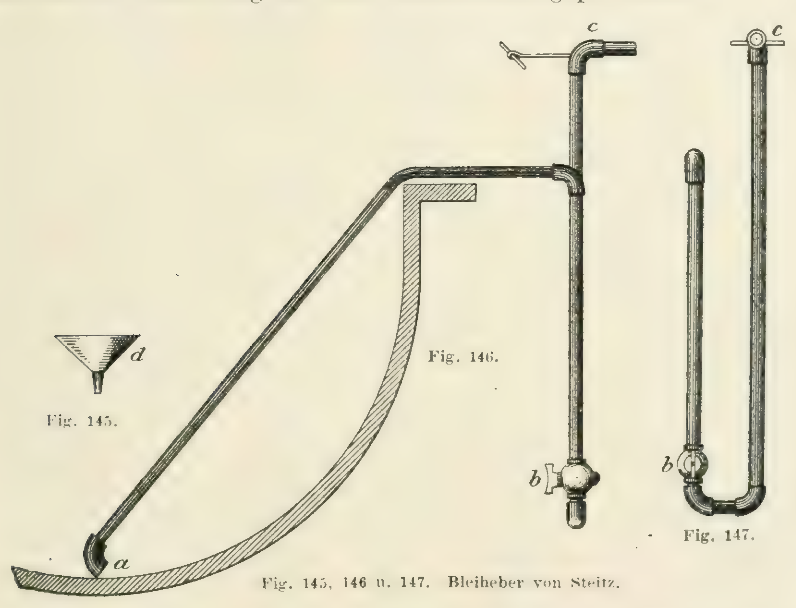


Fig. 145, 146 u. 147. Bleiheber von Steitz.

Nach der Raffination des Werkbleis lässt man dasselbe direkt oder indirekt in die Entsilberungskessel fliessen. Vor dem Abstechen wird das gusseiserne Zapfloch auf die Schmelztemperatur des Bleis erhitzt, hierauf ein Gerinne, aus Winkeleisen gefertigt, untergeschoben, und der Inhalt des Ofens in die Kessel entleert. Auf den Germania Works ist dieses Gerinne 40 Fuss lang; sonst, wie z. B. bei der Pennsylvania Lead Co. möglichst kurz gehalten. In Cheltenham sticht man das raffinirte Blei in einen tiefen, schmalen mit Chamotte ausgekleideten Trog ab, von wo es mittels eines Steitz'schen Syphons (Fig. 145, 146, 147) in die Kessel abgefüllt wird.

Die Theile dieses Hebers sind aus Gasröhren konstruirt, nicht nur die Schenkel, sondern auch deren Gelenkstücke. Letztere brauchen nicht luftdicht zu schliessen; 6 bis 8 Schraubenwindungen genügen, um sie bleidicht zu machen, wobei sie vollkommen beweg-

lich bleiben. Zum Gebrauch wird der Syphon im geschmolzenen Blei erwärmt, dann umgedreht, so dass der lange Schenkel *a* nach oben kommt, und nach Oeffnen des Hahns *b* mittelst des Trichters *d* mit Blei gefüllt. Hierauf schliesst man den Hahn *b* und bringt den Heber in die Lage, wie sie Fig. 146 zeigt, worauf man ihn durch Neigen des mit einem Handgriff versehenen Endes *c* in beliebiger Weise benutzen kann, um das Blei in einem anderen Kessel oder in Bleiingots, welche auf einem Wagen herangefahren werden, abzufüllen. Der Steitz'sche Syphon findet in Nordamerika eine ausgedehnte Anwendung; auf einigen Werken benutzt man aber auch zu diesem Zwecke eine eiserne Rinne mit beweglicher Kelle wie in Freiberg.

Statistisches über das Blei. Die Gesammtproduktion an Blei in engl. Tonnen auf der Erde schätzt Mulhall (Dictionary of Statistics) folgendermassen:

	1830	1850	1880
Gross-Britannien	48 000	55 000	51 000
Frankreich	1 100	7 000	32 000
Deutschland	9 500	16 000	58 600
Italien	8 000	12 000	33 000
Spanien	23 000	27 000	92 300
Oesterreich	7 000	11 000	8 900
Griechenland, Belgien etc. etc.	4 000	6 500	14 400
Europa	100 600	134 500	290 200
Ver. Staaten v. N.-A.	3 700	36 000	89 000
Summa:	104 300	170 500	379 200

Nach „U. St. Geologikal Survey“ erreicht die Weltproduktion an Blei seit 1876 folgende Beträge in Short tons:

	1876	1881	1882	1883	1884
Spanien	101 522	105 809	115 369	126 889	116 293
Deutschland	77 500	90 216	92 591	**98 846	102 584
England	59 606	49 364	51 133	39 817	40 716
Ver. St. v. N.A.	58 118	106 208	120 544	139 836	126 907
Frankreich	*8 500	*8 500	8 076	7 827	*7 500
Italien	*6 000	*13 000	*14 000	14 320	14 000
Griechenland	*8 000	11 892	6 645	9 612	*8 000
Belgien	7 275	7 651	8 805	8 391	*8 000
Oesterreich	4 291	8 783	11 113	**11 134	**11 391
Ungarn	*2 000	*1 850	1 843	*1 800	*1 800
Russland	1 169	987	573	*500	*500
Schweden	*400	*400	494	*500	*400
Mexico	*1 000	*1 000	*1 000	*1 000	*1 000
Türkei	*250	*250	*500	*750	*600
Australien	*500	*500	*1 000	5 054	*5 000
Süd-Amerika	—	*1 500	*1 500	*2 000	*2 000
Summa:	336 131	407 910	435 186	468 276	446 691

* Geschätzt.

** Einschliesslich der Bleiglätte mit ca. 80 Proc. Blei.

Nach den vorstehenden Tabellen hat sich die Produktion an Blei auf der Erde in den letzten 60 Jahren mehr als vervierfacht. Die einzelnen Länder zeigen ein sehr verschiedenes Wachsthum. Bei den meisten ist es nur gering; bei Spanien aber erreicht es das fünffache und bei den Vereinigten Staaten v. N.A. mehr als das dreissigfache. Durch diesen bedeutenden Aufschwung der letzteren ist seit der Mitte der siebenziger Jahre nicht nur England, sondern auch Spanien und Deutschland von denselben überholt worden. In England, welches früher das am meisten Blei producirende Land war, hat die Produktion abgenommen, so dass es jetzt erst an vierter Stelle steht.

Die Bleiproduktion der Vereinigten Staaten von N.A. seit 1825 bis 1888 betrug in Short tons:

1825	1 500	1840	17 000
1830	8 000	1850	22 000

		Von diesen Mengen wurden der Entsilberung unterworfen	
1860	15 600		
1870	17 830		
1875	59 640	34 909 oder	58,5 Proc.
1880	97 825	70 135 „	71,7 „
1885	129 412	107 437 „	83,0 „
1886	135 629	114 829 „	85,0 „
1887	160 700	135 552 „	84,3 „
1888	180 555	151 465 „	83,9 „
1889	202 405	153 709 „	84,01 „
1890	161 754	130 903 „	80,62 „
1891	182 967	171 009 „	84,48 „

Der Antheil einzelner Staaten (bezw. Distrikte) an der vorstehend angegebenen Bleierzeugung stellt sich wie folgt:

	1876	1877	1878	1880	1885	1888	1889
Utah	33 630 (Utah, Nevada, Colorado, Kalifornien)	21 602	19 310	—	27 159	22 284	—
Nevada		17 611	27 735	16 659	3 500	2 400	—
Colorado		3 498	3 857	36 000	—	64 202	70 000
Kalifornien		2 600	6 500	—		—	—
Missouri	17 165	27 814 (Missouri und Galena-Distrikt)	23 902	28 000	—	–	34 000
Galena-Distrikt	6 425						

Einfuhr von Blei in die Vereinigten Staaten von N.A.

1867 . . .	32 704 Sh. ts.	1880 . . .	3 363 Sh. ts.
1870 . . .	43 019 „ „	1885 . . .	3 418 „ „
1874 . . .	23 118 „ „	1886 . . .	8 805 „ „
1875 . . .	16 385 „ „	1887 . . .	3 872 „ „
1876 . . .	7 175 „ „	1888 . . .	1 303 „ „

Ausfuhr von Blei aus den Vereinigten Staaten von N.A.

1825	94 Sh. ts.	1870 für	28 315 Dollars
1835	25 „ „	1875 „	429 309 „
1845	5 094 „ „	1880 „	49 899 „
1855	83 „ „	1885 „	123 466 „
1860	452 „ „	1880 „	181 030 „

Blei hatte in New-York in den Jahren 1870 bis 1888 folgende Preise:

	Höchster Preis		Niedrigster Preis	
	Cts. d. engl. Pfd.	Pfg. d. kgr.	Cts. d. engl. Pfd.	Pfg. d. kgr.
1870	6,37	59,0	6,10	56,5
1875	6,20	57,4	5,60	51,9
1880	6,10	56,5	4,25	39,4
1885	4,67½	43,3	3,55	32,9
1888	5,12½	47,5	3,60	33,3

Der Durchschnittspreis betrug daselbst:

	1884	1885	1886	1887	1888
Cts d. engl. Pfd.	3,73	3,95	4,63	4,47	4,41
Pfg. d. kgr.	34,5	36,6	42,9	41,1	40,8

Die Bleiproduktion Spaniens wird in der „Reseña Geográfica y Estadistica de España“ wie folgt in metrischen Tonnen (1000 kg) angegeben:

	1864	1881	1882	1883	1884
Raffinirtes Blei	43 092	82 982	81 040	89 313	70 384
Silberhaltiges Werkblei . .	22 326	7 690	7 299	9 999	12 920
Summa	65 418	90 672	88 339	99 312	83 304

Nach „U. S. Geological Survey“ betrug der gesammte Bleiexport Spaniens in Short tons (2000 engl. Pfd. = 907,2 kgr):

1881	113 477
1882	120 849
1883	135 691
1884	116 293
1885	109 014

Nach Sorten unterschieden wurden in den Jahren 1881 bis 1883 folgende Mengen von Spanien nach einzelnen Ländern exportirt:

	1881	1882	1883
Raffinirtes Blei			
Frankreich	18 084	23 266	25 139
England	41 212	49 539	50 702
Andere Länder	1 108	794	1 053
	60 404	73 599	76 894
Werkblei.			
Frankreich	19 873	21 142	20 478
England	29 449	20 394	31 420
Andere Länder	451	31	—
	49 773	41 567	51 898
Bleierze.			
Frankreich	1 504	2 512	3 439
England	1 886	2 214	2 459
Belgien	5 793	7 725	8 464
	9 183	12 451	14 362
Mit einem Bleigehalt von .	3 300	5 683	6 899
In Summa	113 477	120 849	135 691

Nächst den Vereinigten Staaten und Spanien besitzt Deutschland die bedeutendste Bleiproduktion. Der grösste Theil des Bleis wird aus eigenen, ein Theil aus importirten Erzen gewonnen, deren Mengen die officielle Statistik wie folgt angiebt:

	Produktion von Bleierzen ts	Werth in 1000 Mark ts	Einfuhr von Bleierzen ts	Ausfuhr von Bleierzen ts
1872	94 037	15 032	54 000	3 510
1875	113 808	21 042	18 432	1 195
1884	159 726	19 122	26 578	2 728
1885	157 869	15 093	32 207	2 201
1886	158 506	15 919	—	—
1887	157 570	15 923	—	—
1888	161 778	16 684	—	—
1889	169 570	17 730	52 884	11 976
1890	168 234	18 098	54 672	1 851
1891	159 215	16 656	49 040	2 337

Von 1872 bis 1891 stellte sich für das Deutsche Reich die Produktion, Einfuhr, Ausfuhr und Verbrauch von Blei mit Ausschluss der Bleiglätte in metrischen Tonnen wie folgt:

Jahr	Produktion ts	Einfuhr ts	Ausfuhr ts	Verbrauch an Blei im Ganzen ts	Verbrauch an Blei auf den Kopf der Bevölkerung kg
1872	53 550	6 231	21 666	38 115	0,93
1873	60 427	6 627	28 256	38 798	0,95
1874	65 056	4 304	29 330	40 030	0,99
1875	65 460	4 703	26 355	43 808	1,02
1876	71 477	3 229	32 779	41 927	0,98
1877	76 656	3 005	32 468	47 193	1,10
1878	79 482	2 987	47 308	35 161	0,92
1879	82 362	4 019	43 360	43 021	1.01
1880	85 928	2 615	45 419	43 124	0,95
1881	86 729	2 658	46 799	42 588	0,94
1882	92 591	1 973	41 916	52 648	1,16
1883	90 732	3 165	49 574	44 323	0.98
1884	94 809	1 482	49 313	46 978	1,04
1885	93 134	1 489	41 123	53 500	1,14
1886	92 520	2 037	38 772	55 785	1,19
1887	94 921	7 619	39 108	63 432	1,35
1888	96 995	7 358	34 890	69 463	1,48
1889	100 601	9 499	32 780	77 320	1,65
1890	101 781	12 766	32 124	82 423	1,67
1891	80 021	17 625	24 972	72 674	1.47

Die Produktion, sowie der Verbrauch haben sich mithin in den letzten 20 Jahren verdoppelt. — Zur Ergänzung mögen noch die Mengen der Bleiglätte und Mennige angegeben werden:

	Produktion ts	Import ts	Export ts
1872	5 493	1 035	3 475
1875	4 715	1 572	5 169
1880	3 923	—	—
1883	5 291	—	—
1888	4 571	1 055	2 117
1889	3 924	925	2 132
1890	3 972	824	2 071
1891	—	833	1 888

Die Bleipreise (Mark für die Tonne) in Deutschland stellten sich seit 1880 folgendermassen:

Raff. oberschl. und Harzblei Berlin:

1880	1881	1882	1883	1884	1885
333,5	308,5	297,7	268,8	230,8	233,5

1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892
268.4	256.7	285.6	272,5	181.0	262,3	231,3

Rheinische Marken doppelt raffinirt Köln:

1880	1881	1882	1883	1884	1885	1886
230,7	290,3	282,7	250,3	216,2	223,4	258,3
1887	1888	1889	1890	1891	1892	
251,3	276,3	264,3	274,7	255,6	220,5	

Grossbritannien stellt den grössten Theil seines Bleis aus eigenen Erzen her. Die Menge derselben betrug 1870 98 176 engl. ts. 1880 wurden aus 72 245 ts Erz im Werthe von 16 653 907 Mark 56 949 ts Blei im Werthe von 18 459 458 Mark gewonnen. Die Entsilberung hat sich auf immer ärmere Werkbleie ausgedehnt: 1890 enthielt die Tonne 332 gr, 1880 nur noch 161 gr. — England ist genötigt, um seinen Bedarf zu decken, grosse Mengen Blei einzuführen; ausserdem betreibt es auch einen bedeutenden Handel in Blei und Bleiwaaren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Jahr	Produktion von met. Blei engl. ts	Import Blockblei Bleiwaaren etc. engl. ts	Export Blockblei Bleiwaaren etc. engl. ts	Verbrauch engl. ts
1867	68 440	45 158	26 731	110 529
1870	73 420	58 634	47 802	65 796
1875	57 435	79 825	35 398	96 656
1880	56 949	95 049	33 551	118 447
1885	37 687	108 012	38 526	117 173
1888	37 578	132 880	48 616	84 264
1889	35 604	145 203	52 040	93 163
1890	33 590	158 649	55 557	136 682

Die Produktion der übrigen Länder Europas ist den vorerwähnten gegenüber verhältnissmässig gering. Sie sind hier nach den officiellen Angaben in metr. Tonnen zusammengestellt, welche vielfach stark von denen Mulhalls und der U. S. Geological Survey abweichen:

Bleiproduktion von Belgien:

1845 . . .	140 ts
1850 . . .	1 309 „
1860 . . .	4 153 „
1870 . . .	7 459 „
1880 . . .	8 656 „
1890 . . .	9 617 „

Bleiproduktion von Italien:

1878 . . .	8 709 ts
1880 . . .	10 663 „
1885 . . .	16 461 „
1889 . . .	18 165 „

Die Einfuhr von Italien betrug 1889 6340 ts, die Ausfuhr 1856 ts, woraus sich ein Verbrauch von 22 649 ts ergibt.

Die Produktion Russlands an Blei ist gering. Im Allgemeinen wird dieses Metall nur als Nebenprodukt beim Verschmelzen silberhaltiger Erze gewonnen und auf den Hütten — wegen der schwierigen Transportverhältnisse — zum Zwecke der Silbergewinnung verbraucht, so dass Russlands Bedarf fast ganz aus dem Auslande gedeckt wird. Vom Jahre 1830 bis zum Jahre 1885 bewegte sich die Produktion zwischen 500 bis 2000 metr. Tonnen; seitdem betrug dieselbe und der hauptsächlich aus England und Deutschland stammende Import:

	Produktion	Import
1887 . . .	990 ts	25 861 ts
1888 . . .	800 „	28 058 „
1889 . . .	578 „	19 912 „

	Produktion von Oesterreich an Blei	Produktion von Oesterreich an Bleiglätte	Produktion von Ungarn an Blei	Produktion von Ungarn an Bleiglätte	Oesterreich-Ungarn Import an Blei	Oesterreich-Ungarn Export an Blei	Oesterreich-Ungarn Verbrauch an Blei
1880 . . .	5 644 ts	3 591 ts	170 ts	202 ts	3 137 ts	969 ts	7 981
1885 . . .	8 525 „	3 306 „	397 „	465 „	902 „	274 „	9 550
1886 . . .	8 048 „	3 084 „	214 „	202			
1887 . . .	7 827 „	2 836 „	178 „	355			
1888 . . .	7 993 „	2 697 „	200 „	132			
1889 . . .	2 218 „	2 302 „	239 „	205			
1890 . . .	8 297 „	1 913 „	127 „	197			

Frankreich producirt aus eigenen Erzen etwa 10 Proc. seines Verbrauchs, seine Haupteinfuhr findet aus Spanien statt.

	Produktion	Import	Export	Konsum
1880 . . .	6 500 ts	51 126 ts	6 489 ts	51 137 ts
1885 . . .	4 916 „	57 096 „	5 800 „	56 212 „
1890 . . .	4 587 „	67 754 „	9 895 „	62 446 „

Anwendung des Bleies. Nächst dem Eisen findet das Blei die ausgedehnteste Verwendung. Viel Blei wird bei metallurgischen Processen zur Extraktion von Silber und Gold gebraucht. Für die chemische Industrie werden zahlreiche wichtige Apparate aus Blei hergestellt, wie Pfannen zum Eindampfen von Schwefel-

säure, Pfannen und Kessel zum Lösen, Eindampfen und Krystallisiren von Salzlösungen. In Form von Blech und Platten dient es zur Auskleidung von Schwefelsäurekammern, zum Abdecken von Häusern u. s. w. Zum Ziehen von Röhren, Giessen (oder besser Pressen) von Kugeln und — unter Zusatz von Arsen — zur Schrotfabrikation werden grosse Mengen Blei verbraucht. Ferner wird das Blei zu Fenstereinfassungen, zum Vergiessen von Haken und Klammern in Steinen, zum Dichten der Stossfugen eiserner Rohrleitungen etc. benutzt. Als Bleifolie dient es zum Verpacken von Waaren und zum Belegen feuchter Wände. Eine ausgedehnte Verwendung findet es auch zu Spielwaaren.

An Bleiverbindungen sind die Mennige, Bleiglätte und Chromgelb ($PbCrO_4$) als wichtige Farben zu nennen, ferner manche Präparate in der Medizin und verschiedene Salze wie essigsaures Blei (Bleizucker), basisch kohlensaures Blei (Bleiweiss) etc. Die grössten Ansprüche an die Reinheit des Bleies werden bei der Fabrikation von Bleigläsern und von Bleiweiss gestellt. Für die ersteren genügen die gewöhnlichen Mennige nicht, zu denen absichtlich, um die Oxydation zu befördern, weniger reines Blei benützt wird. Schon weniger als 0,001 Proc. Kupferoxyd giebt dem Flintglase einen Stich in's Grüne, weshalb die Krystallglashütten ihre Mennige aus den reinsten Bleisorten oder aus Bleiweiss herzustellen pflegen. Das Blei dient auch zum Glasiren der Töpferwaaren.

In Legirungen wird das Blei vielfach verwendet (vrgl. Legirungen). Einige wie Hartblei (Blei und Antimon) zu Buchdruckerlettern, und Zinnblei, aus dem man Geschirre zu Haushaltungszwecken herstellt, werden bei den Hüttenprocessen direkt gewonnen (vrgl. Seite 462 und 463).

Silber.

Geschichtliches. Das Silber gehört zu denjenigen Metallen, welche das Menschengeschlecht am frühesten kennen gelernt und in Gebrauch genommen hat. Anfangs war man auf die Gewinnung des gediegenen Silbers beschränkt; später lernte man es in der bis auf den heutigen Tag üblichen Weise mittels Blei aus seinen Erzen ausziehen. Seine Fundorte und die Methoden seiner Gewinnung fallen grossentheils mit denen des Goldes zusammen. Die Verwendung als Schmuck und Zierat stand lange im Vordergrunde; doch wurde es auch frühzeitig als Handelsmünze — anfangs nach Gewicht — gebraucht. Nach den Schilderungen des Polybius über den verschwenderischen Schmuck der Burg zu Ekbatana mit Silbergetäfel muss das Alterthum bereits grosse Vorräthe an diesem edlen Metalle gesammelt haben.

Das alte Aegypten beutete Silbergruben in Nubien und Aethiopien aus. Ueber die Fundstellen des Silbers in Asien — wie am Altai und Ural — ist wenig Bestimmtes bekannt geworden, wohl weil sie überwiegend Gold lieferten; doch werden dort alte Baue neuerdings wieder aufgenommen. Berühmt sind die Silberbergwerke der Athener zu Laurion in Attika. Die ergiebigsten Gruben befanden sich aber in Spanien und wurden nach einander von Phoenikern, Karthagern und Römern bearbeitet. Letztere gewannen auch an anderen Punkten ihres weiten Reiches Silber, so in den Karpathen, in der Provinz Dacia, bei Call und Commern in der Eifel u. s. w.

Zur Zeit der Völkerwanderung kam der Bergbau dort, in Spanien und an vielen anderen Orten zum Erliegen, wurde aber im Mittelalter meist wieder aufgenommen. Um die Mitte des achten Jahrhunderts kamen die Gruben zu Schemnitz und Kremnitz wieder in Betrieb, und im fünfzehnten Jahrhundert erwarb die Familie Fugger die aus dem Alterthum berühmte Grube Guadalcanal in Spanien, welche bis zu ihrem späteren Ersaufen glänzende Erträge lieferte.

Viele ergiebige Betriebe wurden nach und nach in den Ländern Mitteleuropas eröffnet. Schon um die Mitte des neunten Jahrhunderts machte man reiche Silberfunde in Böhmen bei Přibram; auf dem Harz begann die Produktion am Ende des zehnten und im sächsisch-böhmischen Erzgebirge am Ende des zwölften Jahrhunderts. Als Bergstätte erlangten Bedeutung: im zwölften Jahrhundert Mies, im dreizehnten Iglau und Kuttenberg, im vierzehnten Přibram, im sechzehnten Joachimsthal und Andreasberg. Im zwölften Jahrhundert begann der Abbau am Rammelsberg im Harz, und 1554 wurde die Frankenscharner Silberhütte bei Klausthal erbaut.

In Ungarn wanderten deutsche Bergleute ein, brachten im zwölften Jahrhundert Schemnitz und Kremnitz in Flor und gründeten im vierzehnten Jahrhundert Neusohl, im fünfzehnten Schmöllnitz und Kapnikbánya. In Oesterreich sind zu erwähnen die Gruben am Schneeberge in Südtirol, zu Schwaz, Brixlegg und Kitzbüchl in Nordtirol, und zu Mitterberg im Salzburgischen, welche im fünfzehnten und sechzehnten Jahrhundert — zum Theil von den Fuggers betrieben — gute Ausbeute gaben.

Schweden und Norwegen producirten früher viel mehr Silber als jetzt, besonders nach der Entdeckung des berühmten Silberbergwerks von Kongsberg 1623. Sala war schon am Ende des zwölften Jahrhunderts bekannt.

Durch die Entdeckung von Amerika und das Eindringen der Spanier in

Mexiko und Peru wurden die Verhältnisse der Silbergewinnung gänzlich umgestaltet. Fünfzig Jahre später bereits hatte sich die Produktion dieses Metalles fast verzehnfacht, wozu besonders die seit 1545 in Betrieb genommenen peruanischen Gruben Cerro und Potosi beitrugen. Später griffen auch Bolivia, Chile u. a. südamerikanische Staaten ein. Eine weitere Steigerung erfuhr die amerikanische Silberproduktion, als die 1557 erfundenen Amalgamationsprocesse ausgedehntere Anwendung fanden.

Wie gross auch immer die Erträge der Gruben in Central- und Südamerika sein mochten, sie wurden doch bei weitem in den Schatten gestellt durch die Silbermengen, welche die Vereinigten Staaten v. N.A. seit Mitte dieses Jahrhunderts in stets steigendem Maasse an den Markt bringen, und welche gegenwärtig mit fünf Viertel Millionen Kilogramm jährlich fast die Hälfte der Weltproduktion ausmachen. Die Erzregion liegt im Westen des nordamerikanischen Kontinents, und erstreckt sich von der pacifischen Küste über die Rocky-Mountains. Dort findet sich im Staate Nevada die ergiebigste Grube der Welt, der seit 1859 betriebene Comstock-Gang. — Auch Australien und Japan sind unter den silberproducirenden Ländern hervorzuheben.

Die grossen Mengen Silber, welche Amerika erzeugte, brachten viele europäische Betriebe zum Erliegen oder doch in die äusserste Bedrängnis; in diesem Jahrhundert aber haben die vorzüglichen neueren Entsilberungsmethoden des Bleis und des Kupfers einen belebenden Einfluss auf die Silberproduktion Europas gewonnen.

Im Alterthume wurde nach den Berichten von Polybius, Strabo, Plinius u. a. Schriftsteller das Silber durch Verbleien und Abtreiben gewonnen. Processe, welche bis über die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts allein massgebend gewesen und noch gegenwärtig von grösster Bedeutung sind.

Ein wichtiger Fortschritt war der von Bartolomé de Medina zu Pachuca in Mexiko 1557 erfundene Amalgamationsprocess für Erze, der bereits 1571 durch Pedro Fernandez de Velasco in Peru eingeführt wurde. Obgleich dieser Process schon 1639 in einer zu Madrid gedruckten Metallurgie des Alvaro Alonso Barba, eines Priesters zu Potosi, beschrieben war, fand er doch lange Zeit hindurch in Europa keine Beachtung, bis er durch v. Born 1784 geprüft und in Schemnitz u. a. O. eingeführt wurde. 1790 übertrug ihn Gellert nach Freiberg i. S. und bildete ihn dort weiter aus.

Die Verblei-, Saiger- und Amalgamationsprocesse wurden vielfach um die Mitte dieses Jahrhunderts durch folgende Entsilberungsprocesse für Kupferhüttenprodukte auf nassem Wege verdrängt: Kochsalzlaugerei von Augustin, Wasserlaugerei von Ziervogel (beide aus dem Mansfeld'schen), Schwefelsäurelaugerei für Kupfer, welche sich von Oker aus verbreitete, und für todtgeröstete Kupfersteine, die in Freiberg und Schmöllnitz ausgebildet wurde. Hierzu kommt noch die Hyposulfitlaugerei für Erze von Patera. In neuester Zeit endlich beginnt die elektrolytische Entsilberung des Kupfers eine grosse Rolle zu spielen.

Von noch grösserer Tragweite als jene Processe für Erze und Kupferhüttenprodukte ist für die Entsilberung des Werkbleies der 1833 erfundene Krystallisationsprocess von Patinson, und der 1850 patentirte Zinkentsilberungsprocess von Parkes, welcher durch Cordurié verbessert worden ist.

Eigenschaften. Silber (Ag, A.G. 107,66) hat ein V.Gew. von 10,4 bis 10,6, schmilzt bei ungefähr 1000° C., verdampft bei sehr hoher Temperatur und krystallisirt regulär. Rein weisse Farbe, vollkommenster Metallglanz und höchste Politurfähigkeit zeichnen das Silber aus. Nächst dem Golde ist es das geschmeidigste und dehnbarste Metall. Reines Silber zeigt einen hackigen, sehnigen Bruch. Es steht in der Härte zwischen dem Gold und dem Kupfer (4 : 5 : 7), ist der beste Elektricitätsleiter, und sein Leitungsvermögen (gleich 100 gesetzt) dient als Masstab für die anderen Metalle. Durch Verunreinigungen mit anderen Körpern büsst es diese Eigenschaften zum Theil ein. — Für den Metallurgen wichtig ist die Eigenschaft des reinen Silbers, besonders im geschmolzenen Zustande Sauerstoff zu absorbiren, der beim Uebergang in den festen Aggregatzustand, die bereits erstarrte Oberfläche durchbrechend, entweicht (Spratzen). — Das Silber oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; aber beim Rösten in Gegenwart anderer Metalle entsteht ein flüchtiges Oxyd, welches bei etwas niedrigerer Temperatur wieder dissociirt. Verdünnte Salpetersäure löst das Metall leicht auf, schwerer koncentrirte Schwefelsäure; von Salzsäure wird es wenig angegriffen, unter Bildung von unlöslichem Chlorsilber; durch ätzende Alkalien gar nicht. Es verbindet sich

in der Hitze leicht mit Schwefel zu Schwefelsilber (Ag_2S); selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff die Oberfläche des Metalles mit braunem Schwefelsilber. Dieses ist beständig an feuchter Luft — auch das aus Lösungen gefällte. Beim Rösten desselben an der Luft bildet sich kein Silbervitriol — nur Silber und schweflige Säure —; wohl aber, wenn die Röstung in einer Atmosphäre von Schwefelsäure vor sich geht. Hierauf basirt der Ziervogel'sche sulfatisirende Röstprocess. Wasserstoff reducirt Schwefelsilber in der Hitze und Eisen zerlegt es vollständig, nicht so Kupfer und Blei; auch Wasserdampf zersetzt es. — Aus Lösungen wird durch Salzsäure oder Lösungen von Chlormetallen weisses Chlorsilber ($AgCl$) niedergeschlagen. Bei 360° C. schmilzt dieses zu einer rothgelben Flüssigkeit und erstarrt zu einer zähen, hornähnlichen Masse (Hornsilber). Die Bildung erfolgt auch, wenn Chlor auf trockenem Wege — und Chlorwasserstoffdampf in der Glühhitze — auf Silber oder Schwefelsilber einwirkt; ferner durch Wirkung gewisser Chlormetalle auf Silber. Chlor, Chlorwasserstoffsäure und Kochsalz erzeugen auch auf nassem Wege Chlorsilber, aber in geringerem Maasse. In Chloralkalien ist es löslich, auch etwas in Chlorwasserstoffsäure; leichtlöslich in verdünntem Ammoniak. Aetzende und kohlensaure Alkalien zersetzen es beim Schmelzen. Kohle jedoch nicht. Metalle zerlegen Chlorsilber auf trockenem, wie auf nassem Wege; durch Gegenwart von Salzsäure wird die Zersetzung beschleunigt. — Von Salzen des Silbers haben für den Metallurgen die in Wasser löslichen Silbernitrat (Höllenstein) ($AgNO_3$) und Silbersulfat (Ag_2SO_4) Interesse. Dieselben sind ziemlich beständig und überdauern die Zersetzung der entsprechenden Eisen- und Kupfersalze in der Hitze. Silberarseniat (Ag_3AsO_4) und Silberantimoniat (Ag_3SbO_4) entstehen beim Rösten, und entziehen einen Theil des Silbers der Gewinnung, da sie sich nicht in den Laugen lösen. Unterschwefligsaures Silber ($Ag_2S_2O_3$) ist unbeständig; aber mit Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_3$), welches Silberverbindungen zersetzt, bildet es ein beständiges Doppelsalz.

Erze und Vorkommen derselben. Das Silber findet sich im Ur- u. Uebergangsgebirge gediegen oder vererzt: so im Sächsisch-böhmischen Erzgebirge im Gneis und Glimmerschiefer, auf dem Oberharz im Devon, bei Schemnitz und Kremnitz in trachytischen Gesteinen, zu Kongsberg in krystallinischen Schiefern, zu Potosi (in Bolivien) in silurischen Schiefern und Porphyr, im Comstocklode im Washoe-Distrikt (Nevada) auf dem Kontakt zwischen Syenit und Propylit u. s. w.

Sehr viele Erze der Schwermetalle, vornehmlich die geschwefelten, sind mehr oder weniger silberhaltig und aus ihnen wird bei weitem die grösste Menge des Silbers gewonnen.

Aller Bleiglanz enthält Silber, meist nur einige Hundertstel Procent, selten über 1 Proc., Kupfererze enthalten häufig einige Zehntel, selten mehrere Procent. Zinkblende führt bis zu 1 Proc., Schwefelkiese selten über 0,1 Proc.; auch bei Arsen-, Antimon-, Nickel-, Kobalt- und Wismutherzen lohnt sich gelegentlich die Gewinnung des Silbers.

Die eigentlichen Silbererze enthalten ausser gediegenem Silber Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Selen, Tellur, Antimon, Arsen und den Halogenen. Die wichtigsten sind folgende:

Gediegenes Silber. Haar- und drahtförmig, moosartig gestrickt; oft in regulären Krystallen. Am Ausgehenden der Gänge finden sich häufig Platten, welche ähnlichen Umwandlungsvorgängen entstammen wie die Goldklumpen (vrgl. Golderze). Gelegentlich ist das gediegene Silber rein, meist goldhaltig und verunreinigt mit Kupfer, Eisen, Arsen, Antimon. Oft ist es mit gediegenem Kupfer verwachsen (Obernsee); auch findet es sich in verschiedener Mischung mit Quecksilber als Silberamalgam mit 26 bis 63 Proc. Silber.

Silberglanz (Argentit, Glaserz, Ag_2S mit 87,1 Proc. Silber; regulär, meist derb, dunkel bleigrau; sehr geschmeidig, weit verbreitet, Kongsberg, Comstock-Gang in Nevada.

Silberkupferglanz; rhombisch; $Cu_2S + Ag_2S$ mit 53,1 Proc. Silber, nebst dem verwandten Jalpait $3\,Ag_2S + Cu_2S$ mit 71,78 Proc. Silber, der sich in Mexiko und Chile findet.

Antimonsilberblende (Pyrargyrit, Dunkles Rothgiltigerz); rhomboëdrisch; $3\,Ag_2S + Sb_2S_3 = (Ag_3SbS_3)$ mit 59,78 Proc. Silber, karmesinroth bis dunkel bleigrau; eines der verbreitetsten Silbererze: Laasphe in Westfalen, Freiberg, Schemnitz, Mexiko, Nevada.

Arsensilberblende (Proustit, Lichtes Rothgiltigerz); rhomboëdrisch;

$3 Ag_2S + As_2S_3 = (Ag_3AsS_3)$ mit 65,46 Proc. Silber; isomorph mit der vorigen, cochenille- bis karmesinroth; Freiberg, Guadalcanal in Spanien, Chile, Mexiko, Peru, Nevada.

Miargyrit; klinorhombisch; $Ag_2S + Sb_2S_3 = (AgSbS_2)$ mit 36,73 Proc. Silber. Freiberg, Přibram, Felsöbánya, Spanien, Mexiko, Potosi.

Polybasit; hexagonal; 9 $(Ag_2 + Cu_2)$ S + As_2S_3 mit 64 bis 72 Proc. Silber. Freiberg, Joachimsthal, Andreasberg, Schemnitz, Mexiko, Nevada.

Stefanit (Sprödglaserz) 5 $(PbAg_2)$ S + 2 Sb_2S_3 mit 68,36 Proc. Silber. Vorkommen wie bei dem vorigen.

Von Bedeutung für die Silbergewinnung sind auch die sehr verbreiteten Fahlerze (vrgl. beim Kupfer). Arsenfahlerz und Antimon-Arsenfahlerz führen wenig oder gar kein Silber; im Antimonfahlerz steigt der Silbergehalt auf 20 und selbst auf 30 Proc. Die daran reichsten heissen dunkles Weissgiltigerz, wovon als besondere Varietät das lichte Weissgiltigerz zu unterscheiden ist, welches statt Kupfer Blei enthält.

Die Verbindungen des Silbers mit den Halogenen finden sich vorzugsweise in Mexiko, Südamerika und im Westen der Ver. St. v. N. A. zu Leadville in Colorado u. a. O., wo sie einzeln und als Gemenge auftreten.

Silberhornerz (Chlorsilber); regulär; mit 75,3 Proc. Silber.

Bromsilber; regulär; mit 57,5 Proc. Silber.

Jodsilber; hexagonal; mit 46 Proc. Silber.

Der Vollständigkeit halber mögen noch einige Silbererze genannt werden, die mehr mineralogisches als hüttenmännisches Interesse beanspruchen:

Selensilber Ag_2Se mit 73 Proc. Silber. Am Harz.

Tellursilber Ag_2Te mit 62,8 Proc. Silber. In isomorpher Mischung mit dem betreffenden Golderz vorkommend.

Antimonsilber Ag_2Sb bis Ag_6Sb mit 64 bis 84 Proc. Silber.

Arsensilber AgAs mit 57,7 Proc. Silber.

Wismuthsilber $Ag_{10}Bi$ mit 83,9 Proc. Silber, zu Copcapó in Chile.

Freislebenit (Schilfglaserz) 5 $(PbAg_2)$ S + 2 Sb_2S_3 mit 22,5 Proc. Silber.

Sternbergit $AgFe_2S_3$ mit 35,27 Proc. Silber.

Polyargyrit 12 Ag_2S + Sb_2S_3 mit 78,19 Proc. Silber.

Silberproben. Gegenstand der Silberprobe sind alle silberhaltigen Erze, ferner alle silberhaltigen Hüttenprodukte wie Werkblei, Glätte, Kupfer, Steine, Speisen, Schlacken, Flugstaub u. s. w., endlich alle Arten von Silberlegirungen und die Abfälle derselben bei der weiteren Verarbeitung.

Die Silberproben werden auf trockenem und nassem Wege vorgenommen. Die Probe auf trockenem Wege (Kupellation) ist in allen Fällen nicht nur für Silber, sondern auch für Gold anwendbar und giebt sehr befriedigende Resultate; nur in gewissen Fällen für silberreiche Legirungen (Münzen, Brandsilber, Barrensilber etc.) giebt man dem nassen Wege den Vorzug, weil er in solchen Substanzen eine genauere Ermittelung des Silbergehaltes gestattet; bei silberarmem Probegut kann aber überhaupt nur die Kupellation Anwendung finden, und ist selbst für den analytischen Chemiker unentbehrlich, wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen Silbers handelt.

1. Silberproben auf trockenem Wege. Diese Methoden sind ein Abbild der Verbleiarbeit bezw. des Eintränkprocesses im Kleinen. Man unterscheidet zwei verschiedene Arten der Ausführung, je nachdem der Silbergehalt der Probesubstanz in einer ersten Operation durch Ansieden mit metallischem Blei auf einem flachen Probirscherben, oder durch Schmelzen mit Bleiglätte in einem geschlossenen Tiegel, in einen Bleikönig koncentrirt wird; das Abtreiben des silberhaltigen Regulus, zur Gewinnung eines Silberkorns, in einer zweiten Operation auf der Kapelle (Kupelliren) ist beiden Methoden gemeinsam. Die Ansiede- wie die Tiegelprobe liefern gute Resultate; die erste ist vornehmlich in Deutschland, die andere mehr in England, Amerika und den englischen Kolonien gebräuchlich.

a. Die Ansiedeprobe (Verschlackungs-, Eintränkprobe). Die Einwage wechselt je nach dem Silbergehalt des Probegutes. Bei Substanzen mit etwa 1 Proc. Silber genügen 5 g; bei reicheren geht man allmählich herunter bis auf 0,5 g. Von silberarmen Substanzen muss so viel in Portionen zu 5 g für je einen Ansiedescherben abgewogen werden, dass man ein gut auswägbares Silberkorn erhält (Koncentrationsproben), also unter Umständen bis zu einem halben Kilogramm. In einem solchen Falle ist die Tiegelprobe geeigneter.

Es sind stets mindestens zwei Proben (Probe und Gegenprobe) zu machen, welche allemal genügen, wenn von dem zu probirenden Erz etc. eine richtige Durchschnittsprobe gewonnen werden kann, was häufig mit Schwierigkeiten verknüpft und manchmal ganz unausführbar ist (vrgl. Seite 506). In solchem Falle, besonders bei silberreicheren Substanzen, in denen das Silber ungleich vertheilt ist, erhöht man die Zahl der Proben entsprechend (bis zu 10), um aus dem Durchschnitt derselben den richtigen Halt zu ermitteln.

Bei der Ausführung der Probe wird die Hälfte des erforderlichen silberfreien Kornbleis mit der fein zerkleinerten Probesubstanz auf den thönernen Ansiedescherben gegeben, der Rest des Bleis darüber gebreitet und etwa 1 g Boraxglas und bei stark quarzigem Erz auch etwas Bleiglätte zugefügt. Zur Beförderung der Oxydation von Schwefel, Antimon und Arsen ist ein Zusatz von Salpeter geeignet. Nachdem die zusammengehörenden Proben in der stark vorgeheizten Muffel rasch eingeschmolzen sind (erstes Heissthun) beginnt bei theilweise offener Muffel und geringerem Feuer (Kaltthun) die allmähliche Oxydation des Bleis und damit die Verschlackung der Beimengungen, bis nach $^3/_4$ bis $1\,^1/_2$ Stunden die Oberfläche des Bleis fast gänzlich zugeschlackt ist. Nach einem zweiten Heissthun, um das Blei gut von der Schlacke abzusondern, werden die Ansiedescherben in ein Buckelblech ausgegossen. Die Menge des zuzusetzenden Bleis wechselt zwischen dem 4 bis 24fachen der der Einwage an Probirgut; sie ist am grössten wenn viel fremde Schwefelmetalle zugegen sind, welche strengflüssige Oxyde liefern. Zusatz von Borax hat den Zweck, die Erden zu verschlacken und die Schlacke zu verflüssigen; er steigt bei zinkischen und nickelhaltigen Substanzen auf über 100 Theile.

Die Kupellation. Nach dem Ausschlacken werden die silberhaltigen Werkbleikönige entweder, wenn sie noch stark verunreinigt sind bezw. bei Koncentrationsproben nochmals eingetränkt oder direkt auf der, aus Knochenasche bestehenden, rothglühenden Kapelle rasch eingeschmolzen, und einem rein oxydirenden Schmelzen unterworfen. Das Treiben muss bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden. Man hat die Hitze in der Muffel so zu reguliren, dass der Bleirauch leicht von der Kapelle aufsteigt und sich am Rande derselben feine Krystalle von Federglätte zeigen. In dem Masse wie die poröse Kapelle das sich bildende Bleioxyd aufsaugt und der König silberreicher und damit schwerschmelziger wird, ist die Hitze zu steigern, bis schliesslich mit Verschlackung des letzten Restes der Verunreinigungen das Blicken des reinen Silberkornes erfolgt. Die Abkühlung und das Erstarren des Silberkorns muss langsam vor sich gehen, damit der absorbirte Sauerstoff entweichen kann und kein Spratzen stattfindet. Die Silberkörner werden noch heiss mit der Kornzange ausgestochen, mit der Kornbürste auf der Unterseite gereinigt und auf der Kornwage ausgewogen.

Die Verluste bei der Ansiedeprobe rühren von Verschlackung beim Eintränken und beim Abtreiben (Kapellenzug), sowie von Verflüchtigung des Silbers her. Letztere sind gegen Ende des Treibens am grössten. Beim Probiren silberreicher Legirungen werden häufig auf Erfahrungen gestützte Korrektionen für diese Verluste vorgenommen.

b. Die Tiegelprobe. Die Tiegelprobe ist einfacher und leichter ausführbar, besonders wenn es sich um das Probiren armer Substanzen handelt; sie eignet sich aber besser für Erze, welche gediegenes Silber oder Chlorsilber führen und für Schlacken, als für Erze mit grösseren Mengen fremder Schwefelmetalle, weil bei diesen viel Bleiglätte zur völligen Zersetzung des Erzes erforderlich ist, wobei leicht Silber in die Schlacke geht. Man kann zwar Schwefel, Arsen und Antimon durch vorhergehendes Abrösten der Erze entfernen, allein auch hierbei erleidet man durch Verflüchtigung beträchtliche Silberverluste.

Die bei der Tiegelprobe zugesetzte Glätte (Mennige) muss möglichst silberfrei sein oder ihr Silbergehalt ist vorher genau festzustellen. Die Bleiausscheidung, welche schon durch den Schwefelgehalt der Erze erfolgt, wird durch Zusatz von schwarzem Fluss, Kohlenpulver, Pottasche, Mehl etc. befördert und ausserdem werden Borax, Soda, Salpeter als Verschlackungs- und Flussmittel angewendet sowie eine Decke von Kochsalz gegeben. Die Probe nimmt man in thönernen, selten in eisernen Tiegeln vor und führt die Schmelzung (ca. $^1/_2$ Stunde) in Windöfen aus, weil eine starke Hitze erforderlich ist. Nach dem Erkalten werden die Thontiegel zerschlagen, die Werkbleikönige ausgeschlackt und wie vorher beschrieben kupellirt.

Häufig wird eine sogenannte kombinirte Blei- und Silberprobe ausgeführt, indem man den Silbergehalt von Erzen und Hüttenprodukten durch Abtreiben des, bei der Pottaschenprobe (vrgl. Bleiproben) erhaltenen Bleikönigs ermittelt.

Man erhält hierbei brauchbare Resultate, wenn die Probesubstanz viel Blei (30 bis 40 Proc.), wenig Silber (nicht viel über 0.1 Proc.) und wenig fremde Metalle enthält. Bei der Probe mit schwarzem Fluss und Eisen hält der Stein Silber zurück, deshalb sind hierbei erhaltene Werkbleikönige durchaus nicht zur Ermittelung des Silbergehaltes der Probesubstanz zu gebrauchen.

2. Silberproben auf nassem Wege. Man giebt dem nassen Wege bei der Untersuchung silberreicher, besonders kupferhaltiger Legirungen wegen der grösseren Genauigkeit, welche er in solchen Fällen gewährt, vor dem trockenen Wege den Vorzug. Die Verfahren auf nassem Wege sind sämmtlich Fällungsanalysen.

a. Silberbestimmung von Gay-Lussac durch Fällen mit Kochsalzlösung. Die 1830 von Gay-Lussac angegebene Methode hat nicht nur in Münzen, sondern auch in hüttenmännischen Probirlaboratorien rasch Verbreitung gefunden. Das Verfahren beruht auf der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine Kochsalzlösung von genau bekanntem Gehalte. Man bedarf dazu drei Probeflüssigkeiten: 1) eine Normalsalzlösung mit 5,4202 gr NaCl im Liter, wovon 100 cbcm 1 gr Silber fällen; 2) eine Zehntel-Normalkochsalzlösung durch Verdünnung aus jener hergestellt; 3) eine Zehntel-Normalsilberlösung mit 1 gr Silber im Liter. Bei Herstellung der Titreflüssigkeiten geht man vom chemisch reinen Silber aus, von dem man mit Portionen von einem Gramm den Wirkungswerth der Kochsalzlösung ermittelt und diesen dementsprechend zur Gewinnung von Normallösungen korrigirt. Sämmtliche Lösungen werden bei 15° C. hergestellt und diese Temperatur beim Gebrauche nach Möglichkeit eingehalten.

Um zu den sehr genauen Resultaten zu gelangen, welche die Probe geben kann, ist es nöthig, den Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung annähernd, bis auf 0.5 Proc. etwa, durch Kupellation oder Titration vorläufig zu ermitteln und darnach eine Portion, einige Milligramm über ein Gramm Silber enthaltend, abzuwägen und dieselbe in einer Probirflasche von 200 cbcm Inhalt mit 5 bis 6 cbcm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) im Wasserbade zu digeriren, bis nach der Lösung des Silbers sich keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entwickeln. Die letzten Spuren derselben werden durch Einblasen von Luft entfernt. Man lässt erkalten und fügt aus einer Pipette 100 cbcm Normalkochsalzlösung auf einmal zu, setzt die mit genau eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche zum Schutze gegen die Einwirkung des Lichtes in eine Blechhülle und schüttelt kräftig durch, bis der weisse, käsige Niederschlag von Chlorsilber sich rasch absetzt, und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Hierauf wird aus einer Pipette 1 cbcm Zehntel-Normalkochsalzlösung zugesetzt und dies nach jedesmaligem Klarschütteln so oft wiederholt bis keine Trübung durch Chlorsilber mehr in der Flüssigkeit entsteht. Die abgewogene Substanz enthält dann ein und so viel Tausendstel Gramm Silber als Kubikcentimeter Zehntel-Normalkochsalzlösung noch eine Trübung erzeugten.

Der käsige Niederschlag von Silberchlorid ist in Wasser — wie Stas gezeigt hat — etwas löslich, so dass, wenn aequivalente Mengen Silbernitrat und Natriumchlorid zusammengebracht werden, sowohl durch Silber- wie durch Kochsalzlösung noch eine Trübung entsteht. Man wählt deshalb den Punkt als Endreaktion, wo Kochsalzlösung keine Trübung mehr hervorbringt. In Wirklichkeit wird also etwas zu viel Kochsalzlösung hinzugesetzt; der Fehler eliminirt sich aber, indem dieselben Bedingungen bei Bestimmung des Wirkungswerthes der Normalkochsalzlösung eingehalten werden. Die sonstigen Fehlerquellen dieser Probe lassen sich ebenfalls leicht umgehen. Quecksilber muss vorher durch Glühen entfernt werden, da salpetersaures Quecksilberoxyd etwas Chlorsilber löst. Bei Gegenwart von Wismuth und Antimon ist Weinsteinsäure zuzusetzen, um die Bildung basischer Salze zu verhüten. Für kupferreiche Antimon-, Blei-, Gold-, Zinnoder Zink enthaltende Substanzen (Güldisch Silber) hat Mascazzini eine Modifikation der Probe angegeben, darin bestehend, dass zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure digerirt und dann die Lösung, durch Kochen mit Schwefelsäure vollendet wird. Das Gold scheidet sich hierbei metallisch mit gelber Farbe ab.

Da die Kochsalzlösung nur bei der Normaltemperatur von 15° C. richtig wirken kann, hat Mulder für Temperaturen von 5 bis 25° C. Korrektionstabellen aufgestellt, aus denen die Vergrösserung oder Verminderung des Wirkungswerthes, je nachdem bei einer niedrigeren oder höheren Temperatur als 15° gearbeitet wird, entnehmen kann. Die Gay-Lussac'sche Silberprobe kann mit gewöhnlichen Gefässen ausgeführt werden; um die Handhabung aber bequemer zu machen, die Verdampfung der Normallösung zu verhindern und andere Fehlerquellen zu eliminiren, ist von Gay-Lussac eine bestimmte Apparatur angegeben und durch v. Lill, Mulder, Sire verbessert worden (Muspratt's Techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. 6, p. 479).

b. Die Volhard'sche Rhodanprobe. Diese für Erze und Legirungen geeignete Probe ist ebenso genau wie die Gay-Lussac'sche und bezüglich der bequemeren Erkennbarkeit des Reaktionsendes und der allgemeineren Anwendbarkeit jener vorzuziehen. Volhard verwendet als Titreflüssigkeit die vollkommen haltbare Lösung von Rhodanammonium (oder Rhodankalium), welche in saurer Silberlösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Rhodansilber erzeugt. Derselbe gleicht auch in seinen chemischen Eigenschaften (Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren) dem Chlorsilber. Als Indikator wird Eisensulfat (Eisenalaun) zugesetzt, und gegen Ende der Fällung erzeugt jeder Tropfen der Titrirflüssigkeit eine blutrothe Färbung durch Eisenrhodanit, welche indess beim Umschütteln leicht verschwindet, bis nach Ausfällung der letzten Spuren Silber der geringste Ueberschuss von Rhodanammonlösung in der klaren über dem zusammengeballten Rhodansilber stehenden Flüssigkeit eine bleibende röthliche Färbung verursacht.

Da sich die Rhodanprobe in ähnlicher Weise wie das Gay-Lussac'sche Verfahren unter Benutzung der bei diesem gebräuchlichen Apparate ausführen lässt, so stellt man Normallösungen von chlorfreiem Rhodanammonium her, wobei man indessen empirisch verfahren muss, weil das Salz sehr hygroskopisch ist und sich beim Trocknen zersetzt.

Zur Ausführung der Probe wägt man von der Legirung, deren Gehalt annähernd ermittelt ist, soviel ab, dass sie etwa 1 gr Silber enthält, löst in einer Flasche von 500 cbcm Inhalt mit Salpetersäure, vertreibt die salpetrige Säure und lässt erkalten. Wenn nach Zusatz von 100 cbcm Normallösung aus einer Pipette noch keine Rothfärbung eingetreten ist, ein Zeichen, dass sich etwas mehr wie 1 gr Silber in der Lösung befindet, titrirt man mit Zehntel-Rhodanlösung fertig; im entgegengesetzten Falle setzt man so viel ganze Kubikcentimeter Zehntelsilberlösung zu, bis die Färbung wieder verschwunden ist, und verfährt dann wie vorher. Die Probe ist bis zu einem Kupfergehalt von 70 Proc. noch ausführbar; bei höherem Kupfergehalt wird die Endreaktion durch die Bildung von schwarzem Kupferrhodanit undeutlich.

Bei der Rhodanprobe stören nur Quecksilber und Palladium; ersteres kann durch Ausglühen der Substanz entfernt werden. Andere Körper, namentlich Blei, Wismuth, Antimon, Gold, Zinn, Zink sind nicht hinderlich; auch die Färbungen, welche Nickel und Kobalt in der Lösung hervorrufen, verdecken die Endreaktion nicht.

Eine Modifikation des Volhard'schen Verfahrens, um silberarme Legirungen ohne Zwischenarbeiten prüfen zu können, rührt von Fresenius her (Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. **13**, 175) und eine direkte volumetrische Silberbestimmung im Bleiglanz ist von Balling angegeben (Oestr. Z. f. B. H. **1879**, 325).

c. Elektrolytische Bestimmung des Silbers. Dieses Verfahren ist umständlich, doch in einigen Fällen wohl anwendbar, besonders wenn geringe Mengen Silber neben Kupfer und Blei bestimmt werden sollen. Am geeignetsten zur Ausfällung des Silbers in kompakter Form ist eine Lösung in Cyankalium, doch lässt es sich nach Fresenius und Bergmann mit einem schwachen Strom auch gut aus stark verdünnter salpetersaurer Lösung abscheiden. (Zeitschr. f. Anal. Chem. Bd. **19**, 324.) Nach Kiliani lassen sich Silber, Kupfer, Blei nacheinander aus salpetersaurer Lösung bestimmen. Zunächst wird Silber aus neutraler Lösung unter Anwendung einer geringen elektromotorischen Kraft (1 Daniell) niedergeschlagen, wobei Kupfer und Blei sich noch nicht abscheiden. Die Bildung von Silbersuperoxyd an der Anode ist durch Zusatz einer grösseren Menge Bleinitrat als dem Silbernitrat äquivalent zu verhindern. Es scheidet sich dann an der Anode Bleisuperoxyd ohne eine Spur Silber ab. Nach Beendigung der Silberfällung wird die Kathode gewechselt, 10 Vol. Proc. Salpetersäure (sp. Gew. 1,2) zum Elektrolyten gegeben und die elektromotorische Kraft beliebig verstärkt, worauf das Kupfer metallisch auf der Kathode, das Blei als Superoxyd auf der Anode gefällt wird. (B. H. Z. 1883.)

An einigen Punkten, z. B. bei den Münzstätten Ostindiens (D. Bd. **203**, 97) und im Hüttenlaboratorium der Mansfelder Gewerkschaft zieht man die gewichtsanalytische Bestimmung des Silbers als Chlorsilber den Methoden von Gay-Lussac und Volhard vor. Im übrigen muss bezüglich der gewichtsanalytischen Untersuchung des Silbers und der silberhaltigen Produkte auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit von Silberproben sind von H. Rössler (Zeitschr. f. angew. Chem. **1888**, 567) angestellt worden.

Gewinnung des Silbers.

Allgemeines. Das Silber wird aus Erzen und Hüttenprodukten auf trockenem und nassem Wege gewonnen. In vielen Fällen werden beide Wege kombinirt.

Bis über das Mittelalter hinaus war nur der trockene Weg, die Ansammlung des Silbers im Blei und seine Abscheidung daraus durch den Treibprocess in Anwendung. Um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts breitete sich die in Amerika erfundene Amalgamation aus und erst seit fünfzig Jahren wird diese durch Laugprocesse zurückgedrängt.

Auch gegenwärtig noch wird alles auf trockenem Wege gewonnene Silber ausnahmslos im Blei angesammelt. Und in der That bleibt dies der naturgemässeste und dank der guten neueren Methoden zur Koncentrirung des Silbers im Blei auch der rationellste Weg, wenn das Silber in bleiischen Erzen enthalten ist oder reine Silbererze mit solchen verhüttet werden können. Bei kupferhaltigen oder zusammengesetzten Erzen sammelt sich das Silber in den Zwischenprodukten (Steinen und Speisen) und im Kupfer an. Die Extraktion auf trockenem Wege gestaltet sich dann bei steigendem Kupfergehalt immer langwieriger, verlustreicher und kostspieliger durch Arbeits- und Brennstoffaufwand; auch werden die kupferhaltigen Produkte nie vollständig erschöpft. Diese Schwierigkeiten wurden durch die Einführung der Amalgamation verringert; noch mehr aber werden sie durch die Laugprocesse überwunden. Letztere haben aber eine sorgfältige Schulung der Arbeiter, überhaupt einen vorgeschritteneren Kulturstand zur Voraussetzung.

Amerika liefert sieben Achtel des gegenwärtig auf der Erde gewonnenen Silbers, deswegen ist den dort üblichen Processen im Folgenden besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Dieselben sind durchweg geschildert worden nach Thomas Egleston's: „The metalurgy of Silver, Gold and Mercury in the United States." Bd. I, 555 Seiten, welchem Werke auch verschiedene Figuren entnommen sind.

Silbergewinnung auf trockenem Wege.

1. Die Verbleiung.

Die verschiedenen Arbeiten zur Extraktion des Silbers durch Blei aus seinen Erzen oder aus Hüttenprodukten werden unter dem Namen Verbleien zusammengefasst. Es ist bereits gezeigt worden, wie sich beim Verhütten silberhaltiger Bleierze das Silber im Werkblei ansammelt (vergl. Bleihüttenprocesse); es erübrigt also noch, die Verbleiarbeiten für eigentliche Silbererze und silberhaltige Kupfererze zu behandeln. Die Extraktion des Silbers geschieht entweder durch metallisches Blei, in welches das Erz beziehungsweise der daraus erschmolzene Stein eingetränkt wird oder durch Verschmelzen mit bleihaltenden Zuschlägen.

Die Verbleiarbeit durch Eintränken und Verschmelzen mit bleihaltigen Zuschlägen. Reiche Silbererze sowohl mit gediegenem wie vererztem Silber werden am einfachsten durch Verschlacken in einem Bleibade zu gute gemacht. Diese Arbeit wird in Deutschland und England auf Treibherden vorgenommen. Die Erze sind zum geringeren Theil eigene, zum grösseren fremde, namentlich aus

Südamerika eingeführte, welche sich für Amalgamationsprocesse nicht eignen. Die Verschlackung der Unreinigkeiten wird durch Untermischen von Bleiglätte beschleunigt. Nach 1 bis 2 Stunden, wenn der grösste Theil des Silbers vom Blei aufgenommen ist, wird die teigige Schlacke abgezogen und später bei Schmelzprocessen zugeschlagen.

Die Verhüttung der Erze des seit Anfang des siebzehnten Jahrhunderts ausgebeuteten Silberbergwerks zu Kongsberg in Norwegen, welche grössten Theils gediegenes Silber, dann neben Silberglanz noch Pyrargyrit, Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Kobaltglanz etc. enthalten, bietet ein geeignetes Beispiel für die Anwendung der vorliegenden Processe.

Die Aufbereitung liefert für die Verhüttung drei Produkte: gediegenes Silber mit etwas Silberglanz und Bergart (75 Proc. Ag), reiche Schliche (0,5 Proc. Ag) und arme Schliche (0,04 und 0,06 Proc. Ag); die Abgänge enthalten noch 0,012 Proc. Silber.

Das erste Erz wird direkt auf dem Raffinirherd mit Bleiglätte und etwas Eisendrehspähnen zur Zerlegung des Schwefelsilbers eingeschmolzen und gefeint. — Die armen Schliche werden in Ermanglung von Bleiglanz unter Zuschlag von Eisenkies und Magnetkies in 4,2 m hohen Oefen auf Rohstein mit 0,24 Proc. Silber verschmolzen. Die Schlacke enthält 0,002 bis 0,006 Proc. Silber und wird abgesetzt. Den Rohstein röstet man in 5 bis 6 Feuern und verschmilzt ihn, nebst Flugstaub und anderen silberhaltigen Abfällen, mit den reichen Schlichen auf Koncentrationsstein, der nach dem Abstechen mit englischem Blei (1 Th. Pb auf $3^1/_2$ Th. Stein) eingetränkt wird. Man erhält ausser Schlacken (0,015 Proc. Ag), welche beim Rohsteinschmelzen verwandt werden, reichen Bleistein (0,75 bis 1 Proc. Ag) und Werkblei mit 5 Proc. Silber. Letzteres dient — nebst dem Werkblei von den späteren Arbeiten — wiederholt zum Eintränken, und wird dann abgetrieben.

Die beim Treibprocess fallende Glätte (nebst dem Herd und anderen bleiischen Produkten) dient als Zuschlag beim Verschmelzen des reichen Bleisteins in einem Krummofen von 1,2 m Höhe, wobei ein armes Werkblei und ein armer Bleistein resultirt. Diesem wird durch Rösten und wiederholtes Umschmelzen mit Glätte immer mehr Silber entzogen, während der Kupfergehalt steigt. Zuletzt fällt Schwarzkupfer mit etwa 1 Proc. Silber und Dünnstein. Letzterer geht zum Kupfersteinschmelzen zurück und ersteres wird nach dem Raffiniren elektrolytisch geschieden (vrgl. Seite 33 ff.). Zeitweise ist auch der Kupferstein in frisches Blei eingetränkt worden.

In ähnlicher Weise werden auf den Bleihütten im Harz und an anderen Orten eigene und gekaufte amerikanische Silbererze mit bleihaltigen Zuschlägen zu gute gemacht, wobei man dafür sorgt, dass Werkblei mit 0,5 bis 2,00 Proc. Silber gewonnen wird.

Entsilberung von Speise durch Blei. Speise, die im wesentlichen aus Arsen- und Antimonverbindungen von Nickel, Eisen, Kupfer und Blei besteht, wird in Freiberg mit 20 bis 25 Proc. Quarz und 50 bis 60 Proc. Schwerspath in einem kleinen Flammofen eingeschmolzen. Nachdem ein Theil des Eisens verschlackt ist, wird die anderthalbfache Menge an Blei eingerührt, welches das Silber in sich aufnimmt.

Nur 0,02 Proc. bleiben in der koncentrirten Speise zurück (vrgl. die Entsilberung der Speisen in Colorado Seite 428).

Abdarr-, Kupferauflösungs- und Saigerprocess. Die grössten Schwierigkeiten bot früher die Gewinnung des in eigentlichen Kupfererzen enthaltenen Silbers. Die höchst komplicirten Processe ergaben eine endlose Reihe von Haupt- und Nebenprodukten, von denen ein grosser Theil in die einzelnen Arbeiten wieder zurückging. Der Silberrückhalt in den Endprodukten und den Abgängen war trotzdem ziemlich hoch. Da diese Processe bereits der Geschichte angehören oder am Aussterben sind, mag eine kurze Erwähnung derselben genügen. Der Abdarrprocess war zu Zalathna in Siebenbürgen und (etwa 200 Jahre lang bis zum Jahre 1865) zu Brixlegg in Tyrol im Schwange. Der Process ist dadurch charakterisirt, dass man beim Steinschmelzen silberhaltiges Kupferblei erhielt (reiche und arme Saigerstücke), dem durch Absaigern des Bleis der grössere Theil des Silbers entzogen wurde. Hierbei blieb silberhaltiges Kupfer (Kiehnstöcke, Hartwerke) zurück, welches immer wieder mit ungeröstetem Kupferbleistein durchgesetzt wurde, der seinerseits durch Aufnahme von Kupfer silberhaltiges Blei ausschied (Abdarren). Das schliesslich gewonnene Kupfer enthielt aber immer noch 0,1 Proc. Silber.

Beim Kupferauflösungsprocess auf den Hütten des Nagybányaer Distrikts in Oberungarn wird dem Stein zunächst durch Verbleiarbeiten (Eintränken und Schmelzen mit bleireichen Zuschlägen) Silber entzogen; der dabei fallende Stein (Reichverbleiungsrepetitionslech [!]) wird ähnlich wie beim Abdarren mit Schwarzkupfer und entsprechenden Zuschlägen (Eisenabfällen, Glätte, Schlacke) mehrfach durchgesetzt.

Der Saigerprocess. Der Ursprung dieses sehr alten Verfahrens ist unbekannt. Es ist von theoretischem Interesse, denn es war früher der einzige Weg, auf dem aus silberarmen Schwarzkupfern ein Theil des Silbers gewonnen werden konnte. In Europa ist der Process verschwunden; aber nach Percy soll er noch in Japan ausgeübt werden. Im ersten Viertel dieses Jahrhunderts wurde das Verfahren im Mansfeld'schen auf der Saigerhütte zu Hettsädt angewandt. Die Methode war äusserst mangelhaft, denn jede der drei nach dem Zerkleinern des Schwarzkupfers erfolgenden Hauptarbeiten: Frischen des Schwarzkupfers mit Blei (Zusammenschmelzen im Verhältniss von 3:10), Saigern der Frischstücke und Verblasen (resp. Darren) der Kiehnstöcke brachte Schlacken, Gekrätz, Herd und andere unerwünschte Nebenprodukte, die nicht endenwollende Nacharbeiten bedingten. Und mit diesem grossen Aufwand erzielte man doch nur ein sehr mässiges Ausbringen an Silber und verschlechterte die Qualität des Hauptproduktes, des Kupfers. Die Kosten des Verfahrens betrugen nach den Angaben von Lampadius 664 Mark (nach heutigem Gelde) auf die Tonne Kupferraffinad berechnet, und nach Karsten fängt ein Kupfer erst mit ca. 0,28 Proc. Silber an (bei einem Silberpreis von 180 Mark f. d. Kg.), saigerwürdig zu werden. Das Mansfelder Kupfer enthält aber im Durchschnitt 0,55 Proc. Silber.

Das Saigerverfahren im Mansfeld'schen wurde 1831 durch die europäische Amalgamation ersetzt (vrgl. Seite 519).

2. Die Anreicherung des Silbers im Werkblei.

Die Trennung des Silbers vom Blei wird fast nur nach einer einzigen, aus dem grauen Alterthum stammenden Methode durch Abtreiben ausgeführt. Das Werkblei, bei welchem Process es auch gewonnen sein mag, ist immer silberhaltig; doch ist die Menge des edlen Metalles häufig zu gering, um die Kosten seiner Gewinnung durch den Treibprocess zu decken. Diese werden, den örtlichen Verhältnissen entsprechend, sehr verschieden sein, zumal der Aufwand für Brennmaterial dabei die grösste Rolle spielt. Für deutsche Verhältnisse mag wohl erst bei einem Gehalt von 0,020 Proc. Silber im Werkblei (200 gr auf die Tonne im Werthe von 17 bis 18 Mark) die Treibwürdigkeit anfangen, wenn als Gegenwerth nur der Erlös aus dem Silber in Betracht gezogen wird. Indem man aber früher die Raffination des Bleis damit verband, hat man selbst ganz arme Bleie mit nur 0,002 Proc. Silber abgetrieben, um durch Frischen der reinen Glätte gutes Handelsblei zu gewinnen. Es war deshalb als ein grosser Fortschritt zu begrüssen, dass Verfahren aufgefunden wurden, um das Silber im Blei zu koncentriren. Das Abtreiben beschränkt sich bei den neuen Verfahren auf das angereicherte Werkblei. Hierdurch werden die früher beim Treibprocess entstehenden grossen Verluste an Blei und Silber, wie auch die den Arbeitern durch die Bleidämpfe drohenden Gefahren verringert. Zugleich gewinnt man ein weit reineres Handelsblei wie früher. Alles in allem wird durch die Koncentrationsprocesse die Entsilberung des Bleis auf eine so viel höhere Stufe gehoben, dass jetzt Werkbleie mit Nutzen verarbeitet werden können, die nicht den zehnten Theil des Silbers enthalten, welches früher ein Werkblei treibwürdig machte.

Der Pattinson-Process. Diese Methode wurde 1803 von Pattinson in Newcastle durch einen Zufall aufgefunden, als er einen Weg suchte, um aus den armen englischen Bleien das Silber zu gewinnen. Das Verfahren wird in gusseissernen Kesseln ausgeführt und beruht darauf, dass die Bleisilberlegirung leichtschmelziger ist als der leichtschmelzigste ihrer Komponenten, das Blei, wie sich das bei vielen anderen Legirungen findet (vrgl. Legirungen). Blei mit 0,0065 Proc. Silber z. B. schmilzt bei 321° C.; Blei mit 0,476 Proc. schon bei 309° C. Aus dem geschmolzenen silberarmen Blei scheiden sich demgemäss bei langsamer Abkühlung an der Oberfläche und am Boden des Kessels Krystalle von reinem Blei ab, während eine silberreichere Mutterlauge flüssig bleibt. Man schöpft nun $^7/_8$ (Achtelsystem) oder $^2/_3$ (Drittelsystem) des ganzen Einsatzes an Krystallen mit adhärirender Mutterlauge in den benachbarten Kessel zur zweiten Schmelzung und fährt so fort, wobei nach einer Seite immer ärmere, nach der anderen immer reichere Bleie erhalten werden. Die Grenze nach unten wird erst bei 0,001 bis 0,002 Proc., die nach oben bei 2,5 Proc. Silbergehalt erreicht. Bei 2,25 Proc. hört die Legirungsfähigkeit des Silbers mit dem Blei auf; von da an steigt der Schmelzpunkt rasch, die Krystallbildung tritt immer später ein und das Bad zeigt immer mehr Neigung, gleichzeitig zu erstarren.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass sich beim Drittelsystem der Silbergehalt der Mutterlauge etwa verdoppelt und beim Achtelsystem verdreifacht. Das letztere wird hauptsächlich angewandt, um die erste Anreicherung ganz armer Werkbleie zu beschleunigen.

Um methodisch arbeiten zu können, ist eine Batterie Kessel in einer Reihe oder im Kreise angeordnet. Der Einsatz auf den Kessel beträgt gegen 15 ts. Für das Zweidrittelsystem sind deren etwa dreizehn erforderlich und jedem entspricht ein Blei von bestimmtem Silbergehalt. Wird z. B. in den mittleren Kessel No. 6 ein Blei mit 0,08 Proc. Silber eingesetzt, so haben die nach Kessel No. 7 geschöpften ($^2/_3$) Krystalle 0,04, die nach Kessel 5 geschöpfte ($^1/_3$) Mutterlauge 0,16 Proc. Silber. Der Inhalt der Kessel 7 und 5 — und weiterhin der jedes theilweise gefüllten Kessels — muss nun mit Blei von gleichem oder angenähert gleichem Silbergehalt ergänzt werden. Es ist mithin ein grosser Vorrath von Werkbleien erforderlich, um den Betrieb aufrecht zu erhalten. Kessel 5 liefert bei der zweiten Schmelzung Mutterlauge ($^1/_3$) mit 0,32 Proc. Silber nach Kessel 4 und Krystalle ($^2/_3$) mit 0,08 nach Kessel 6, wohin von Kessel 7 ebenso reiche Mutterlauge ($^1/_3$) kommt, — dieser Kessel ist also wieder voll — während nach Kessel 8 Krystalle ($^2/_3$) von 0,02 Proc. Silber wandern. Es arbeiten also erst Kessel 6, dann 5 und 7, dann 4, 6 und 8 u. s. f.; ein Mal die graden, das andere Mal die ungraden Nummern.

Der Pattinson-Process liefert reines Handelsblei. Bei jedem Umschmelzen — also 6 Mal und öfters — werden die Schlicker abgehoben, denn bei tagelangem Stehenlassen eines Bleibades haben die specifisch leichteren Unreinigkeiten, namentlich Kupfer, reichlich Gelegenheit an die Oberfläche aufzusteigen. Am geeignetsten für das Verfahren nach Pattinson sind Bleie mit 0,1 bis 0,2 Proc. Silber und die Verarbeitung geht um so leichter von statten, je freier von Antimon und Kupfer sie sind. Wenn viel Kupfer vorhanden ist, geht es mit Silber Legirungen ein, und die eigenthümlichen Beziehungen des Silbers zum Blei treten dann nicht hervor. Unreine Werkbleie müssen vor dem Pattinsoniren einem Raffinationsprocesse unterworfen werden (vrgl. Seite 464 ff.).

Der Process wird theuer durch Arbeitslöhne, man ist deshalb darauf bedacht gewesen, das Umrühren, das Ausschöpfen der Krystalle u. s. w. durch mechanische Vorrichtungen besorgen zu lassen. Auch erfordert das häufige Umschmelzen viel Brennstoff.

Der Pattinson-Process war allgemein eingeführt; er erwarb sich wegen seiner Handlichkeit leichter Freunde, wie das komplicirtere Verfahren der Zinkentsilberung von Parkes; ist aber doch grösstentheils von diesem verdrängt worden. Er besteht unter anderem noch zu Freiberg in Sachsen, wo man ihn jedoch neuerdings mit dem Parkes-Prozess verbunden hat. Die Apparate sind bei beiden fast die nämlichen und sollen beim Parkes-Process beschrieben werden.

Der Rozan-Process oder das Pattinsoniren mit Wasserdampf ist eine Spielart des vorigen Processes. Es wird nur mit einer Pfanne gearbeitet und die Abkühlung und Krystallisation des Bleies durch Einblasen von Wasserdampf beschleunigt. Letzterer wirkt ausserdem — worauf beim Parkes-Process zurückzukommen

ist — reinigend auf das Blei, indem Zink und Antimon (dieses bei Luftzutritt) oxydirt werden; aber der Process liefert trotzdem unreinere Handelsbleie wie dieser, weil es bei der sprudelnden Bewegung des Bades nicht zur Schlickerbildung kommen kann. Die Anlagekosten, die Löhne und der Brennmaterialverbrauch sind geringer wie beim Pattinsoniren.

Die Arbeiten des Rozan-Processes sind etwa folgende: Gegen 20 ts Werkblei werden in einer von zwei Kipppfannen eingeschmolzen und in den Krystallisationskessel eingefüllt. Dieser ist ein mit einer beweglichen, konischen Haube bedecktes cylindrisches Gefäss, welches über einer Feuerung auf Mauerfüssen ruht. Dicht über dem Boden ist eine Platte befestigt, unter der ein Dampfrohr mündet. Der einströmende Dampf vertheilt sich nach allen Seiten, setzt das Bad in sprudelnde Bewegung und beschleunigt die Abkühlung und die Krystallausscheidung. Nachdem etwa zwei Drittel des Kesselinhaltes erstarrt sind, entleert sich die reichere Mutterlauge durch zwei mit Friktionsscheiben verschliessbare Röhren. Dieselben werden geheizt, um sie vor Verstopfung zu schützen. Das Mitlaufen der Krystalle verhindern feine Gitter, die an der Innenseite des Kessels angebracht sind. Dieser wird nun wieder zum Einschmelzen der ärmeren Krystalle geheizt und ein entsprechendes Quantum Blei von annähernd gleichem Silbergehalt aus der anderen Kipppfanne nachgefüllt. Hierauf beginnt das Spiel, nach Entfernung des Feuers vom Roste, von neuem und wird so oft wiederholt, bis man genügend entarmte und genügend angereicherte Bleie erhält.

Der Rozan-Process wurde zuerst in Frankreich auf der Hütte St. Louis Les-Marseille eingeführt; auch fand er Eingang zu Karthagena in Spanien und Pribram in Böhmen. In Nordamerika wird er nur zu Eureka in Nevada ausgeübt; auf allen anderen Werken daselbst wie auch auf den meisten in Europa ist die Zinkentsilberung eingeführt.

3. Werkbleientsilberung durch Zink.

Der Parkes-Process. Das Princip dieses Verfahrens wurde von Karsten 1842 aufgefunden und auf schlesischen Hüttenwerken versucht. Als eigentlicher Entdecker gilt Parkes aus Birmingham, der 1850—53 drei englische Patente nahm. Von da an wurde das Verfahren durch ihn selbst und andere vervollkommnet; die volle Lebensfähigkeit aber gab ihm erst Cordurié von Toulouse. Das Blei wird bei diesem Processe auf 8 bis 12 Proc. Silber angereichert und dann abgetrieben.

In ihrer gegenwärtigen Form gewährt die Zinkentsilberung gegenüber dem Pattinsoniren mannigfache Vortheile: zunächst ist sie auf Werkblei jeden Silbergehaltes anwendbar und liefert die reinsten Verkaufsbleie, dann scheidet sie neben Silber auch Gold aus, ferner ist sie mit geringeren Metallverlusten verbunden und erfordert eine einfachere Apparatur, endlich genügt ein geringeres Betriebskapital, weil die Produkte rascher gewonnen werden. — Auf den Rothschild'schen Werken zu Havre hatte man nach Pattinson im Monat mit 50 bis 52 Arbeitern, bei Verbrauch von 45 bis 50 Proc. vom Gewichte des Bleis an Kohle (anderwärts nur 20 bis 25 Proc.) und unter Verlust von

ca. 5 Proc. Blei, 250 ts Werkblei verarbeitet. Nach Einführung der von Cordurié verbesserten Zinkentsilberung verarbeitet man monatlich in vier Kesseln 500 ts mit nur 23 Mann, unter Aufwand von 10 Proc. Kohle, bei Verlust von 1 Proc. des Bleis und 2 Proc. des Silbers. Beim Parkesprocess muss aber der Aufwand an Zink und verschiedene Nacharbeiten in Rechnung gezogen werden.

Blei geht nur mit wenigen Körpern Legirungen ein. Wenn man geschmolzenes Blei und Zink durcheinander rührt, sondern sie sich bald nach dem specifischen Gewicht wieder ab wie Wasser und Oel. Im Blei findet sich dann noch 0,5 bis 0,6 Proc. Zink und im oben schwimmenden Zink ca. 1,5 Proc. Blei. (Vrgl. Rösing, Berg-, Hütten- u. Salw. **1889**, 76.)

Mit Zink verhält es sich umgekehrt: es legirt sich mit vielen Körpern, am vorzüglichsten mit Gold, Kupfer, Silber, Quecksilber zum Theil unter Feuererscheinung; weniger leicht mit Antimon und Arsen. Unter geschickter Benutzung dieser Eigenthümlichkeiten entzieht man dem Blei durch geringe Mengen Zink zuerst alles Gold und Kupfer, dann durch weitere Zusätze das Silber.

a. Behandeln des Werkbleis mit Zink. Das Einschmelzen des Werkbleis erfolgt in gewölbten eisernen oder stählernen Schalen (Kesseln), welche im Anfang für 10 bis 20 ts eingerichtet waren, jetzt aber bis 40 ts fassen. Nach dem Einschmelzen werden die Schlicker abgezogen. Dies genügt bei den reinen Harz- und anderen deutschen Bleien; in Amerika hingegen werden die bis 3 und 4 Proc. Unreinigkeiten haltenden Werkbleie vorher in besonderen Oefen einer Reinigung unterzogen (vrgl. Seite 469 bis 472) und von da in die Kessel gelassen. Bei ziemlich hoher Temperatur — etwa 500° C. — erfolgt dann der erste Zinkzusatz, der durch langes Umrühren innig mit dem Blei vermischt wird. Dieser ist gewöhnlich klein (auf dem Oberharz 22 kgr auf 12,5 ts Einsatz), wenn Gold und Kupfer (Nickel) ausgezogen werden sollen, und richtet sich nach deren Menge. Es erfolgt der sogenannte Kupferschaum. Handelt es sich nur um die Gewinnung von Silber, so giebt man als erste Portion gleich bis zu $^2/_3$ der vorgesehenen Zinkmenge. Bei ruhiger Abkühlung des Bades bis nahe zum Beginn der Bleikrystallbildung — 3 bis 4 Stunden — steigt die Gold- Kupfer- Silber- Zinklegirung (der Kupferschaum), die wegen des überwiegenden Zinkgehaltes specifisch leicht ist, zur Oberfläche, wo sie sich als Schicht ablagert. In Amerika beschleunigt man die Abkühlung auch künstlich durch ein eingehängtes, sich dem Kessel anschmiegendes Röhrensystem, in welchem Wasser cirkulirt. Der Schaum wird mit eisernen, siebförmig durchlochten Löffeln, die an Ketten hängen, abgeschöpft und in einem benachbarten Kessel gesammelt, um allein weiter verarbeitet zu werden. Hierauf wird der Kessel wieder angeheizt und die Operation mit einem zweiten grösseren, später mit einem dritten und manchmal mit einem vierten kleineren Zinkzusatze wiederholt. Die Silber-Zinklegirung, der noch viel Blei mechanisch beigemengt ist, heisst schlechtweg Zinkschaum.

Nur der erste Zinkschaum geht zur weiteren Verarbeitung, die folgenden, die noch nicht gesättigt sind, benutzt man als ersten Zinkzusatz bei der nächsten Charge, wodurch der Verbrauch an Zink sehr

herabgezogen wird. Die Menge des zur Extraktion verwandten Zinks ist eine wechselnde: auf dem Oberharz kommen auf 0,14 Proc. Silber und etwas Gold im Blei 1,3 Proc. Zink; in Mechernich auf 0,026 Proc. Silber 0,079 Proc. Zink. In Amerika, wo man mit reicheren Bleien zu thun hat, wird im Allgemeinen angenommen, dass bei 0,3 bis 0,9 Proc. Silber 1,4 bis 3 Proc. Zink zu verwenden seien; praktisch verbrauchte man auf den „Germania Works" in Utah bei einem Gehalt von

0,19 Proc. Silber und 0,001 Proc. Gold 1,85 Proc. Zink,
0,44 „ „ „ 0,012 „ „ 2,3 „ „

davon wurden fünf Zehntel beim ersten, vier Zehntel beim zweiten und ein Zehntel beim dritten Zusatz gegeben. Bei 1,09 Proc. Silbergehalt waren 2,6 Proc. Zink erforderlich.

Auf der Friedrichshütte in Oberschlesien entsilbert man das Werkblei vom Flammofenprocess mit 0,05 Proc. Silber und das Schachtofenblei, welches nur halb so viel enthält, in gussstählernen Kesseln. Dieselben halten etwa 260 Einsätze (zu 13,5 ts) aus. Alles Reichblei, welches bei der Destillation des Reichschaums unter 1,5 Proc. Silbergehalt fällt, unterliegt zum zweiten Male der Zinkentsilberung, wobei 5 Zinkzusätze gegeben werden. Das hierbei gewonnene Doppelreichblei mit 7 bis 8 Proc. Silber geht zum Abtreiben, ebenso alles Reichblei von der ersten Arbeit, dessen Silbergehalt höher wie 1,5 Proc. ist. Die Kessel stehen im gleichen Niveau. Zum Ueberfüllen des Bleis aus einem in den anderen bedient man sich mit bestem Erfolge der Rösing'schen Bleipumpe, mittelst deren das Blei durch Dampf herübergedrückt wird.

Wo die Zinkentsilberung das Pattinsoniren ablöste, wurden einfach die gleichgrossen Kessel dieses Processes weiter benutzt; später, bei Neuanlagen, richtete man sich nach den Bedürfnissen des neuen Verfahrens und stellte Kessel von verschiedenen Grössen etagenförmig auf. In Deutschland werden meist Röhren an den Boden gegossen zum Ausleeren des höherstehenden Kessels in den tieferstehenden; in Amerika bedient man sich zu diesem Zwecke mit Vorliebe der Syphons (vrgl. Fig. 145, 146 u. 147). Die Haltbarkeit der Kessel ist eine ausserordentlich verschiedene. In Ems hielt (bei Verwendung von Kesseln aus fünf Giessereien) ein Kessel im Minimum die Schmelzung von 368 ts, im Maximum 6297 ts silberhaltigen Werkbleis aus; als Durchschnittsleistung können 1000 ts gelten. Die Anordnung der Kessel *a* auf den Germania Works wird durch Fig. 148, 149 u. 150 verdeutlicht. Sie ruhen mit dem Rand auf einem Flacheisenring, sind alle 3 Fuss tief, nur der Durchmesser wechselt nach dem Fassungsvermögen. Die Feuergase ziehen von den Feuerungen *f h g* in die Kamine *m*. An die oberen Kessel ist ein Ablassrohr *c* angegossen, welches durch ein Schmiedeisenblech *d* vor dem Feuer geschützt wird, und das Blei in eine von unten geheizte gusseiserne, 40 Fuss lange Rinne entleert.

Aus dem Raffinirofen (vrgl. Fig. 141 bis 144) werden abwechselnd je 20 ts in einen der oberen Kessel (No. 1 u. 2) abgezogen; die beiden nächsten (No. 3 u. 4) fassen je 7 ts, der unterste (No. 5) 4 ts. Der Zinkschaum von den Kesseln No. 1 und 2 wird in No. 3 und 4 übergefüllt, und wenn er vom ersten Zinkzusatze herrührt, ausgesaigert und nach No. 5 übertragen. Das ausgesaigerte Blei geht zum zweiten Zinkzusatz nach Kessel No. 1 und 2 zurück. Stammt der Zinkschaum

dagegen vom zweiten und dritten Zinkzusatz, so findet er bei der frischen Füllung von No. 1 und 2 wieder Verwendung. Als Bedienung genügt ein Mann für jeden Kessel.

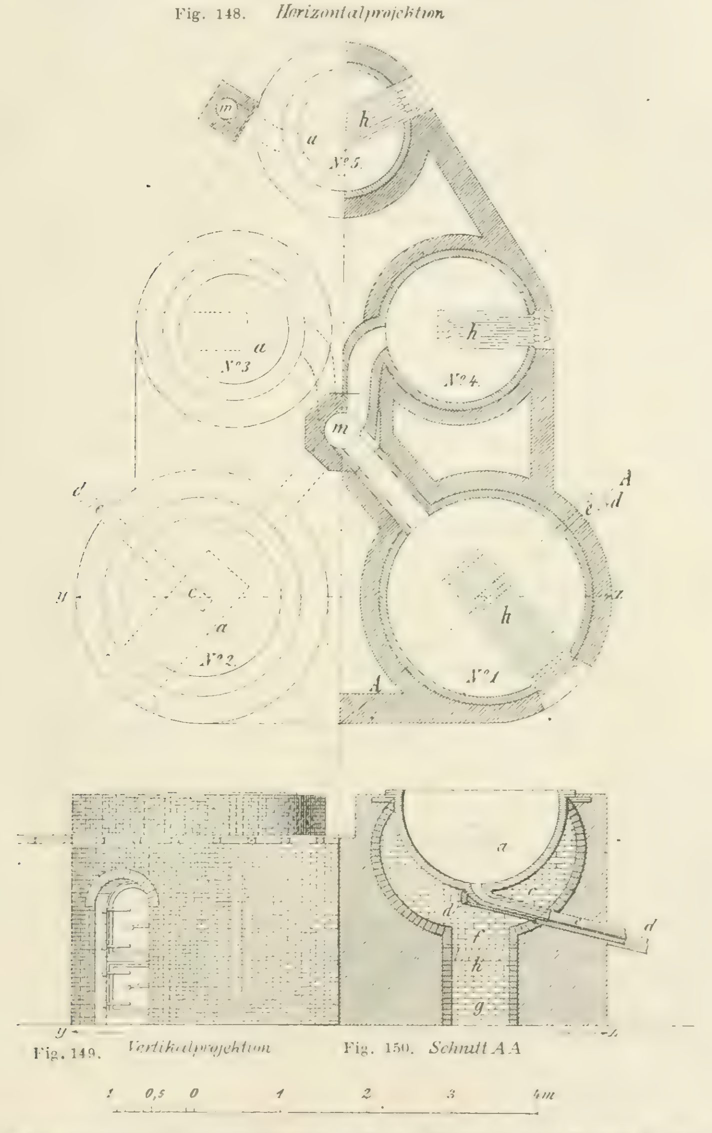


Fig. 148. *Horizontalprojektion*

Fig. 149. *Vertikalprojektion* Fig. 150. *Schnitt AA*

Fig. 148, 149 und 150. Entsilberungsanlage für den Parkes-Cordurié-Process in Utah.

b. Die Raffination des Armbleis. Bis hierhin hat der Process zwei Produkte geliefert: den Zinkschaum und das entsilberte Werkblei, welches besten Falles nur noch 0,0005 Proc. Silber, aber neben etwas Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsen, Wismuth ca. 0,5 Proc. Zink enthält. Die Beseitigung dieser letzten Verunreinigung, welche

die Qualität des Bleis sehr beeinträchtigt, war anfangs eine schwache Seite des Processes. Man versuchte die Reinigung auf verschiedenen Wegen: durch Anwendung von geschmolzenem Chlorblei (beziehungsweise Kochsalz), durch Polen in grosser Hitze mit frischem Holz, durch Schmelzen mit Bleiglätte u. s. w.; allein erst das von dem Franzosen Cordurié angegebene Verfahren, Wasserdampf durch die geschmolzene Metallmischung zu blasen, ist als ein durchaus rationelles zu bezeichnen.

Das Zink und mit ihm Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Wismuth zerlegen den Wasserdampf bei höherer Temperatur — etwa 500 ° C. — wobei sie sich oxydiren und Wasserstoff frei machen; eine andere Metallreihe: Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, zerlegt Wasserdampf nicht oder nur in geringem Masse, verbindet sich aber, wie alle übrigen, mit Ausnahme der Edelmetalle, in höherer Temperatur mit atmosphärischem Sauerstoff. Der Wasserdampf wird nun durch ein gekrümmtes eisernes Rohr mit Hahnverschluss über dem Boden des Kessels eingeführt, über den eine Blechhaube gestülpt ist, unten mit flach umgebogenem Rande. Der Wasserdampf muss vorher getrocknet werden und passirt ein Schlangenrohr, welches in einem Oefchen liegt. Es ist ein festliegendes Abführungsrohr für die flüchtigen und verstäubten Oxyde angeordnet, mit welchem ein Ansatzrohr der Blechhaube dergestalt luftdicht in Verbindung gesetzt wird, dass es in eine mit Wasser gefüllte Zarge taucht. Um jeden Luftzutritt zu vermeiden, der bei der Wasserstoffentwicklung Explosionen hervorrufen würde, mündet über dem Rande des Kessels ein Rohr in die Haube, durch welches diese mit Dampf angefüllt werden kann. Nach zwei bis drei Stunden ist die Entzinkung beendigt. Es bleiben nur etwa 0,0005 Proc. Zink im Blei zurück. Das Wasserstoffgas wird durch Dampf verdrängt und die Haube abgenommen. Das Zinkoxyd, gemischt mit Bleioxyd, bedeckt als trockener Staub die Oberfläche des Bleis. Diese Oxyde werden geschlämmt und dienen als gelbe Anstrichfarbe. Nach ihrer Entfernung setzt man die Haube mit geöffneten Thüren wieder auf und blässt ein bis zwei Stunden bei Luftzutritt Wasserdampf ein, wobei sich Antimon und Arsen oxydiren und, gemischt mit Bleiglätte, antimonsaurem Bleioxyd etc., eine schwarze Glätte bilden. Nach Abziehen derselben wird ohne Haube langsam weitergedampft, bis das Auftreten von reinen Glätteaugen die Entfernung des Antimons darthut.

Die Abfallprodukte: Schlicker, schwarze Glätte etc. etc. gehen in die Bleiarbeit zurück. Das Bleibad bleibt noch einige Stunden stehen, bis es soweit abgekühlt ist, dass es sich an der Oberfläche nicht mehr oxydirt; dann erst wird das Blei ausgeschöpft und zu Barren vergossen.

In Amerika nimmt man die Entzinkung des Armbleis meist in Raffiniröfen (ähnlich den Reinigungsöfen) vor (vrgl. Fig. 141 bis 144).

c. Die Verarbeitung des Zinkschaumes. Der Zinkschaum wird durch Saigerung von einem Theil des mechanisch beigemengten Bleis befreit. Es resultirt dabei silberhaltiges Saigerblei, welches zur Entsilberung zurückgeht und eine strengflüssige Legirung der Reichschaum (Zinkstaub). Das Problem, diesen letzteren in zinkfreies Silberblei umzuwandeln, hat in der ersten Zeit ebenfalls grosse Schwierig-

keiten verursacht. Man hat ihn vergeblich unter Zusatz von Bleiglätte abzutreiben gesucht. Man hat das Zink durch Behandlung mit Chlorblei oder Chloralkalien als Chlorid verflüchtigt, oder nach Flach den Zinkstaub mit Puddelschlacken in Schachtöfen verschmolzen, was wegen der Zinkverflüchtigungen und der zinkreichen Schlacken mit Schwierigkeiten und grossen Verlusten verknüpft war. Diese Verfahren sind jetzt verlassen und durch zwei neue ersetzt worden: entweder wird das Entzinken nach dem Wasserdampfverfahren von Cordurié durchgeführt, wie zu Lautenthal im Harze oder durch Destillation wie zu Stollberg, Mechernich und auf allen amerikanischen Entsilberungshütten (Z. f. B. H. und Salw. **34**, 91). Wenn das Zink aus dem Reichschaum abdestillirt werden soll, muss er „trocken" sein. Die Saigerung wird dann in Kesseln mit einem Abflussrohre am Boden oder in Flammöfen vorgenommen. Für das Wasserdampfen genügt eine Absaigerung in gewöhnlichen Entzinkungskesseln.

Nach der ersten Methode schmilzt man den im Kessel zurückgebliebenen Zinkstaub, der noch 40 bis 50 Proc. Blei enthält, ein, wobei die Temperatur bis zur hellen Rothglut (600 bis 700° C.) steigt, um dann, wie oben beim Raffiniren des Armbleis geschildert, das Zink durch Wasserdampf in Oxyd zu verwandeln. Diese Arbeit, welche 4—5 Stunden dauert, ist nicht ohne Bedenken, weil die Kessel bei der hohen Temperatur häufig entzwei gehen. Die zurückbleibende Blei-Silberlegirung wird abgetrieben. Die abgehobenen Zink-Bleioxyde sind noch sehr silberreich (reiche Oxyde) und wurden in Lautenthal bis 1878 auf dem Treibherde in kleinen Portionen eingetränkt. Dies war ein sehr unbequemes Verfahren, denn wegen der Strengflüssigkeit des Zinkoxyds mussten die Oxyde nach der Entsilberung als krümliche Masse wieder abgezogen werden und beim Bleischmelzen ging dann das Zink völlig verloren.

d. Verarbeitung der reichen Oxyde nach Schnabel. Die reichen Oxyde (ZnO, PbO, CuO, Pb, Ag) werden seit 1878 in Lautenthal und seit kurzem auch in Hoboken bei Antwerpen in geschlossenen Gefässen einem Extraktionsverfahren mit anderthalbfach kohlensaurem Ammoniak unterworfen. Dieses zieht Zinkoxyd und Kupferoxyd aus, indem es mit denselben Doppelsalze bildet. Bleioxyd, metallisches Blei nebst Silber bleibt zurück und kann in dieser Form leicht eingetränkt werden. Die in einer Filterpresse geklärte Lauge wird in einen mit Zinkplatten beschickten Kessel gedrückt. Nach dem Ausfällen des Kupfers lässt man sie als farblose Flüssigkeit in ein Destillationsgefäss ab, wo fünfatmosphäriger Wasserdampf das Ammoniumcarbonat austreibt. Dieses wird in einem auf 60 bis 70° C. gekühlten Rohre kondensirt und die letzten Spuren in Schwefelsäure aufgefangen. Zurück bleibt rein weisses, basisches Zinkcarbonat. Eigenthümlicher Weise nimmt, nach dem Austreiben der Kohlensäure in einem Flammofen, das Zinkoxyd, welches als Farbe verwendet werden soll, — Zinkkarbonat deckt nicht — einen leichten Stich ins Gelbe an.

Zum kontinuirlichen Betriebe sind zwei Löse- und zwei Fällkessel vorgesehen. Lösung, Fällung und Destillation nehmen etwa 24 Stunden in Anspruch. Der Process ist ein Kreisprocess, da das Ammoniak wiedergewonnen wird. Nur die mit dem Zinkcarbonat aus-

scheidende Kohlensäure muss ersetzt werden und dies geschieht durch Einpressen des Gases, welches eine Pumpe aus einem kleinen Kalkbrennofen saugt. —

Gleichfalls zu Lautenthal ausgeführt worden (durch Pfort) ist das vergleichsweise einfache Verfahren des Ausziehens der Oxyde durch Schwefelsäure.

e. Destillation des Zinks aus dem Zinkstaub. Dieses Verfahren stammt aus Amerika, wo es allgemein in Gebrauch ist, und lässt den grössten Theil des beim Parkes-Process gebrauchten Zinks in metallischer Form wiedergewinnen. Man destillirt das Zink in Graphitretorten, welche in Koksöfen liegen, bei Weissglut aus der reichen Zinksilberlegirung, dem Zinkstaub, ab und gewinnt so silberreiches Blei zum Abtreiben. Die Retorten werden sehr stark in Anspruch genommen, denn von innen zerfrisst sie die Bleiglätte, indem sie mit Kieselsäure Schlacke bildet, und von aussen die Schlacke der Koksasche. Es ist lange experimentirt worden, bis man die Retorten haltbar machen lernte. Noch jetzt sind dieselben kostspielig. Erst nachdem man den Graphit gemahlen, geschlemmt und mit Salz- und Schwefelsäure ausgekocht hatte, wurde er genügend widerstandsfähig.

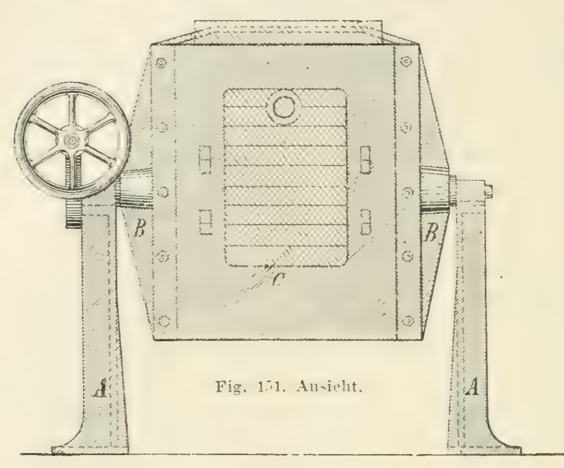


Fig. 151. Ansicht.

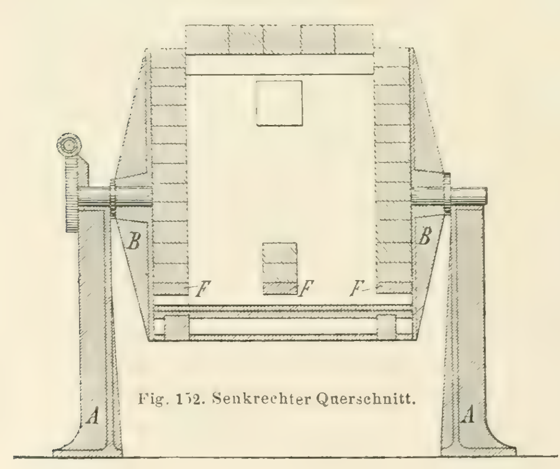


Fig. 152. Senkrechter Querschnitt.

Fig. 151 u. 152. Zinkdestillationsofen von Faber du Faur.

Anfangs waren die Retorten zur Destillation des Zinkstaubes auf Chargen von 100 kg eingerichtet, später ging man bis auf 350 kg. Dieselben hielten 15 bis 30 Destillationen aus. Der Bauch war 2 Fuss lang, der Hals 7 Zoll; an den Seiten hatten sie eine Stärke von $^{3}/_{4}$ Zoll, im Boden von 2 Zoll. In geneigter Lage auf eine Brücke gestützt, so dass der

Hals aus der Seitenwand heraussah, waren bis zu sechs Retorten in einem Ofen vereinigt. Hierbei machte die Entleerung Schwierigkeiten. Dieselbe erfolgte durch ein kleines Stichloch im Boden oder durch Einführung eines Syphons. Später, als der Ofen von Faber du Faur erfunden wurde, durch Kippen. Die Figuren 151 bis 154 zeigen denselben in zwei Ansichten und zwei Schnitten.

Dieser Ofen enthält nur eine Retorte. Er hat im allgemeinen dieselbe Einrichtung wie die früheren Oefen, ist aber mit Drehzapfen aufgehängt und wird durch eine Schnecke mit Handrad oder durch Hebel bewegt. Später hat Faber du Faur einen Kippofen mit flachen Retorten und Gasfeuerung angegeben, der eine Tonne Zinkstaub fasst. Es ist dabei möglichst grosse Destillationsoberfläche angestrebt mit geringster Metalltiefe (2,5 bis 3 Zoll). — In Stollberg bei Aachen und auf der Friedrichshütte in Oberschlesien hat man mit Erfolg grosse Thonretorten (bezw. Muffeln) angewandt, die mit Graphit ausgekleidet sind.

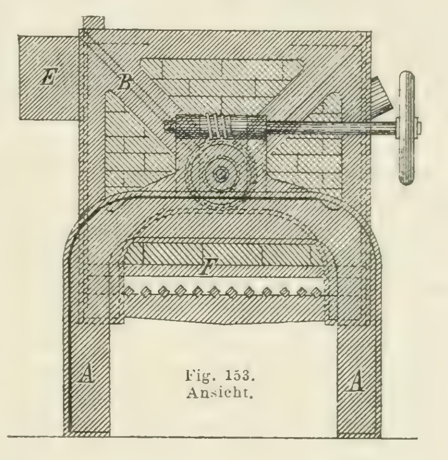


Fig. 153. Ansicht.

Auf den Germania Works in Utah, wo früher der Zinkstaub auch nach Flach's Verfahren verschmolzen ist, arbeiten 8 Kippöfen auf einen Kamin. Wenn die Retorte roth warm ist, werden etwa 200 kg Zinkschaum flüssig oder in kleinen Stücken eingeführt und 5 bis 6 kg Holzkohlenklein zugegeben. Hierauf wird ein Wagen vorgefahren, der Eingüsse für das Zink und Suborten für das anzuluttirende Mundstück trägt; alsdann steigert man die Hitze langsam bis zur Weissglut. Wenn das Blei noch etwa 1 Proc. Zink enthält, hört die Entwicklung der Zinkdämpfe auf. Man leert den Inhalt der Retorte jetzt durch Umkippen des Ofens in Behälter, welche mit Thon ausgekleidet sind. Erst nach der Abkühlung wird das Blei (mit 6 bis 12 Proc. Silber) in Formen gegossen. Die Charge dauert gegen 12 Stunden. Eine Vorsichtsmassregel ist besonders zu beobachten: die Temperatur muss gleichmässig sein, damit der Gasstrom stets aus der Retorte herausgeht und sie muss hoch genug sein, damit sich

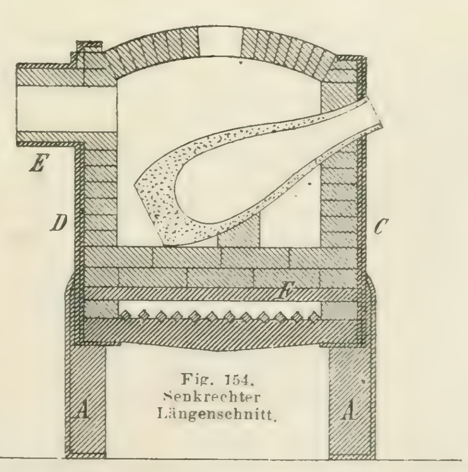


Fig. 154. Senkrechter Längenschnitt.

Fig. 153 u. 154. Zinkdestillationsofen von Faber du Faur

keine Kruste auf der Oberfläche der Charge bilden kann, was zu Explosionen führt. Die Retorten werden nach jeder Charge ordentlich ausgekrazt und Holzkohlenpulver eingeworfen, um eine reducirende Atmosphäre zu erhalten.

Die Dauer der Retorten — im Mittel 15 bis 20 Chargen — hängt von der Art der Asche des Brennmaterials ab; doch hat man auf den Germania Works mit reinstem englischen Koks (4 Proc. Asche) 25 bis 45 Destillationen erreicht.

Es werden im Ganzen 80 bis 90 Proc. des Zinks wiedergewonnen, davon etwa 20 Proc. in Staubform. Dass dasselbe etwas silberhaltig ausfällt, ist unerheblich, da es im Parkes-Process weiter gebraucht wird. — Alle silberreichen Abfälle: Schlacken, Retorten etc. gehen zur Bleiarbeit.

Kombinirter Pattinson- und Parkes-Process. Auf der Muldener Hütte bei Freiberg, wo früher der Pattinson-Process allein ausgeübt wurde, hat man denselben neuerdings (B.H.Z. **1889**, 116) mit dem Parkes-Process vereinigt. Bei ersterem reichert sich in den oberen Kesseln ein grosser Theil des meist aus den überseeischen Erzen stammenden Wismuths im Reichblei an und kann daraus beim Abtreiben gewonnen werden (vrgl. Wismuth). Nachdem sich etwa die Hälfte des Wismuthgehaltes koncentrirt hat, macht die Anreicherung in den unteren Kesseln nur noch langsame Fortschritte; man hat deshalb das Pattinsoniren auf acht Kessel beschränkt und entsilbert in den folgenden acht Kesseln das von 0,4 bis 0,7 Proc. auf 0,1 Proc. entarmte Blei mittels Zink.

Neuere Methoden und Vorschläge. Rössler und Edelmann in Frankfurt a. M. suchen eine Hauptunvollkommenheit der Zinkentsilberung, die durch Oxydation veranlasste Bildung des Zinkschaumes, zu vermeiden und dadurch ein günstigeres Bleiausbringen und eine leichtere Verarbeitbarkeit der Zwischenprodukte zu erzielen. Nach ihnen löst Blei um so mehr Zink auf — und umgekehrt Zink um so mehr Blei — je höher die Temperatur:

Bei	400 °	500 °	600 °	700 ° C.
löst Blei	0,6 bis 0,8 %	0,9 bis 1,3 %	1,5 bis 2,3 %	über 3 % Zink
löst Zink ca.	1,7 %	2,3 %	3,5 %	5,6 % Blei.

Wenn man nun beachtet, dass alles Zink, welches über den Sättigungsgrad des (silberhaltigen) Bleis bei einer gewissen Temperatur eingerührt wird, sich sofort mit dem grössten Theil des Silbers in geschmolzenem Zustande als Zink-Silberlegirung wieder absondert; dass man durch Einrühren einer silberarmen Zink-Silberlegirung in Blei bei hoher Temperatur durch Abgabe von Zink eine silberreichere Zink-Silberlegirung erhält; endlich, dass bei der Abkühlung des Bleis der Rest des Zinks (bis auf 0,6 Proc.) mit wenig Silber zur Oberfläche steigt, so ist ohne weiteres klar, in welcher Richtung sich die Versuche bewegen mussten.

Es zeigt sich nun allerdings möglich, reines silberhaltiges Blei durch einen einzigen Zinkzusatz, ohne stärkere Oxydationswirkung zu entsilbern, und durch Saigern des ersten silberreichen Abhubes eine gegen 25 Proc. Silber enthaltende Zink-Silberlegirung zu erhalten.

Ein Zusatz von 0,5 Proc. Aluminium zum Zink hob die Oxydation sogar ganz auf, so dass die Abhübe sich frei von Oxyd zeigten.

Sobald die Versuche aber auf unreines Blei (Cu, As, Sb) ausgedehnt wurden, traten die Oxydationswirkungen wieder hervor; besonders schädlich aber erwies sich Kupfer, so dass schon ein Gehalt von 0,1 Proc. die günstige Wirkung des Aluminiumzusatzes vollständig paralysirte. Eine Reinigung durch einen ersten kleineren Zinkzusatz, und Verarbeitung der daraus resultirenden Produkte wie beim alten Verfahren, ist mithin nicht zu umgehen.

Weitere Schwierigkeiten bot die genaue Beherrschung der Temperatur des Bleibades und die Sättigung desselben mit Zink ohne längeres Rühren, wodurch die Entstehung oxydirten Zinkschaumes besonders gefördert wird. Die eine Schwierigkeit überwanden die Erfinder durch Einführen geeigneter Pyrometer, und die andere dadurch, dass sie das Zink als geschmolzene, überhitzte Blei-Zinklegirung (die letzten silberarmen und im Uebrigen sehr reinen Abhübe) dem Bleibade zufügten (B. H. Z. **1890**, 249, 429; **1891**, 123).

Das Verfahren ist in Anwendung gekommen zu Lautenthal im Harz und zu Hoboken bei Antwerpen. An letzterem Orte, wo auch die Versuche ausgeführt worden sind, erhält man in der Praxis bei der eigentlichen Entsilberung zwei Abhübe, von denen der erste, der sog. Rahm, reich an Zink und Silber, der zweite, der „Hauptabhub“, mit dem Rest des Silbers, reich an Blei ist. Beide Abhübe werden wie bei der alten Methode, in Kesseln (zusammen) gesaigert, wobei ausser Zink-Silberlegirung und Saigerblei noch ein gewisses Quantum Oxyde fallen (ein Gemisch von metallischen und oxydischen Theilen, welches sich auf der Zink-Silberlegirung abscheidet).

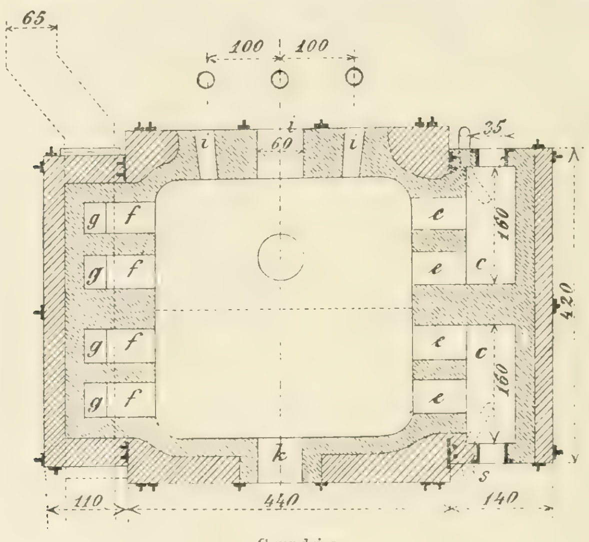
Bei der Verarbeitung von spanischem Blei mit 1500 gr Silber auf die Tonne, wurden nach Schnabel im Ganzen 1,42 Proc. Zink vom Gewichte des Werkbleis verbraucht und zwar zunächst 0,29 Proc. aluminiumfreies zur Entfernung von Gold und Kupfer, darauf 1,13 Proc. mit 0,5 Proc. Aluminium legirtes zur eigentlichen Entsilberung. An Rahm fielen 1,5 Proc., an Hauptabhub 4,6 Proc. Beim Saigern derselben erhielt man, neben Saigerblei, aus dem Rahm 4 Proc. Zink-Silberlegierung mit 12 Proc. Silber und 4 Proc. Blei; aus dem Hauptabhub 9,8 Proc. Zink-Silberlegierung mit 20 Proc. Silber und 4 Proc. Blei.

Die Zink-Silberlegirung wird zu Hoboken auf elektrolytischem Wege entsilbert (vrgl. Seite 41), doch soll die Scheidung vor den anderen bisher üblichen Methoden keinen Vortheil voraus haben.

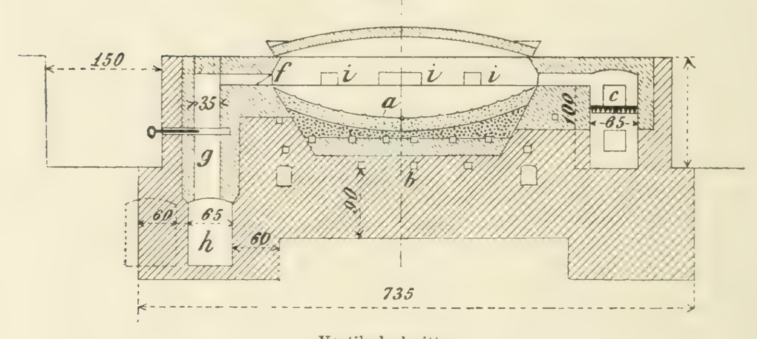
Als eine bessere Wiedergewinnung des Zinks aus dem Blei hat sich die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt das Behandeln der Blei-Zink- und Blei-Zink-Silberlegirungen mittels indifferenter Gase patentiren lassen [D.R.P. 45195]. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Stickstoff oder Gemische derselben werden durch die rothglühenden geschmolzenen Legirungen gepresst. Das Zink wird hierdurch metallisch als graues Pulver ausgetrieben. Bei Anwendung von Kohlensäure erhält man reines Zinkoxyd, indem sich hierbei nicht wie beim Einblasen von Wasserdampf auch Blei oxydirt.

Honold sucht die Entsilberung des Werkbleis kontinuirlich zu gestalten [D.R.P. 47218 und 54690], indem er das Blei in feinen Strahlen durch eine Reihe von Zinkbädern leitet.

Ueber die Entzinkung des Reichschaumes auf elektrolytischem Wege [D.R.P. 33589] (vrgl. Seite 41) macht Rösing eingehende Mittheilungen (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. Bd. **34** (**1886**), 91).



Grundriss.



Vertikalschnitt.

Fig. 155 u. 156. Treibofen zu Pribram.

4. Der Abtreibeprocess.

Das Abtreiben bezweckt eine Trennung des Silbers vom Blei durch einen einfachen Oxydationsprocess, welcher bei 800 bis 1000° C. verläuft. Derselbe ist dadurch ermöglicht, dass Silber (und Gold) sich in der Hitze nicht mit Sauerstoff verbinden wie das Blei, und dass vor allem das Bleioxyd (die Bleiglätte) ein leichtschmelzbarer Körper ist, welcher wegen seines geringeren specifischen Gewichtes oben schwimmt und durch die Glättegase abfliessen kann. Dem Abtreiben werden Werkbleie und die angereicherten Bleie vom Pattinson- und Parkes-Process unterworfen.

Beim Abtreibeprocess sind zwei Modifikationen zu unterscheiden: die deutsche Treibarbeit wird in einem feststehenden Herde und das Feinbrennen des Silbers meist in einem besonderen Apparate vorgenommen; bei der englischen Treibarbeit dient derselbe bewegliche Herd für beide Operationen.

a. Die deutsche Treibarbeit. Die Oefen. Vor Einführung der Methoden zur Koncentration des Silbers im Werkblei musste die ganze Menge des letzteren abgetrieben werden, nicht nur behufs Gewinnung des Silbers, sondern auch zur Reinigung des Bleis. Aus dieser Zeit stammen die grossen Herde, welche Einsätze bis zu 30000 kg erhielten, die in drei Tagen abgetrieben wurden. Dieselben hatten bewegliche, in Ketten hängende oder um Angeln aufklappbare Hauben. Ehemals baute man die Herde als runde Bruchsteinmauerklötze, gegenwärtig aus Ziegelmauerwerk und wegen der Gewölbekonstruktion viereckig. Innen, wo es noththut, finden feuerfeste Steine Verwendung. Die Fig. 155 und 156 stellt einen der grossen in Přibram benutzten Herde dar. Früher stellte man die Treibherdsohle mittelst ausgelaugter Holzasche her, heute aus vorzüglichem Kalkmergel ($^1/_3$ gebrauchtem und $^2/_3$ neuem) oder in Ermanglung dessen aus einer Mischung von gepochtem Kalkstein (3 Th.) und Thon (1 Th.). Das feingesiebte Material wird nur so stark angefeuchtet, dass es sich eben mit der Hand ballen lässt. Zum Aufstampfen des flach vertieften Herdes dient ein rechenartiges Gezähe, zur Herstellung der letzten Rundung eine Chablone. In der Mitte ist die Blickspur eingeschnitten, eine kleine Vertiefung (von 500 bis 800 mm Durchmesser), in der sich das Silber sammelt. Die Herdmasse *a* (der Test) muss ca. 20 cm hoch aufgetragen werden, damit die aufgesaugte Glätte nicht bis zum Mauerwerk vordringt. Aus diesem Grunde stampft man auch wohl den Herd in eine eiserne Schale. Ein System von kleinen Kanälen *b* im Mauerwerk unter der Herdsohle ermöglicht es, dass die Feuchtigkeit ungehindert entweichen kann, was von höchster Wichtigkeit ist.

Es ist nothwendig, einen basischen (kalkigen) Herd zu verwenden, um dem Bleioxyd nicht Gelegenheit zum Verbinden mit Kieselsäure zu geben. Merkwürdig bleibt, dass die basischen Produkte im Metallhüttenwesen schon so lange Verwendung gefunden haben, ohne für das Eisenhüttenwesen nutzbar gemacht zu werden.

Zwei Rostfeuerungen *c* (für Holz und Steinkohle eingerichtet) liegen auf einer Seite und erhalten Unterwind durch Röhren *d*. Die Flamme schlägt durch Flammengassen *e* über das Bleibad und fällt durch Füchse *f* und vertikale Kanäle *g* in einen horizontalen Hauptkanal *h*, der zur Esse führt. Es kommen auch wohl Kondensationskammern zur Anwendung. Der Arbeitsöffnung gegenüber liegen bei *i* drei Kannen, deren Düsen (35 bis 45 mm) schwach gepressten Wind (ca. $^1/_{25}$ Atm.) schräg auf die Oberfläche des Bleibades gegen die Glättegasse in der Arbeitsöffnung *k* richten. Das Blicksilber wird durch die Rückwand nach Beseitigung eines Theiles des Mauerwerkes bei *x* aus dem Herde herausgenommen.

Das Treiben. Die Werkbleikuchen werden so eingesetzt, dass die Flamme zwischen ihnen durchstreichen kann. Hierauf wird die bewegliche Haube aufgesetzt und anluttirt. Bei sehr langsamem

Einschmelzen in möglichst niedriger Temperatur steigen die specifisch leichten Verunreinigungen zum Theil an die Oberfläche und bilden in der neutralen Atmosphäre eine Rinde, welche mit hölzernen Kratzen abgezogen wird. Dieser Abzug besteht aus Kupfer, Zinn, Zink, Eisen, Blei etc. und deren Oxyden. Hierauf steigert man die Temperatur und lässt den Wind an. Neben Blei oxydirt sich in der ersten Periode des Treibens vorzugsweise der Rest der verunreinigenden Metalle, insbesondere Antimon. Seine Oxydationsprodukte (antimonig- und antimonsaures Bleioxyd) geben der schwarzen Glätte, die jetzt abgezogen wird, die dunkle Färbung. Wenn Arsen vorhanden ist, oxydirt es sich zum Theil noch vor dem Antimon und giebt einen gelben Abstrich (vrgl. Raffination des Bleis Seite 467).

Allmählig, in dem Maasse wie die Verunreinigungen abnehmen, geht die grünlich-schwarze Farbe der Glätte in braunrot bis gelbgrün über. Es beginnt jetzt die eigentliche Glätteperiode, und solange die Temperatur niedrig gehalten werden kann, fällt die reine silberfreie Verkaufsglätte. Sie ist dünnflüssig, wird vom Winde auf die Ofenbrust zugetrieben, und fliesst durch die Glättegasse ab, welche mittelst eines Hakens eingerissen und nach Bedarf vertieft wird. Bei raschem Erstarren bildet sich gelbe oder grüne Glätte; bei langsamem Erstarren (wenn grössere Mengen sich sammeln und auf einmal abgezogen werden), entsteht rothe Glätte. Beim Uebergange der schwarzen in die reine Glätte ist der geeignete Punkt zum Eintränken von reichen Silbererzen u. dergl. Es ist wichtig, in dieser Periode eine niedrige Temperatur, bei der aber die Glätte dünnflüssig bleibt, einzuhalten, damit die Verflüchtigungen von Blei und Silber möglichst gering ausfallen. Wenn das Bad kleiner und silberreicher wird, steigt der Schmelzpunkt bis 1000°, und dementsprechend muss die Temperatur erhöht werden. Von da ab fällt die Glätte silberreicher aus und wird wieder in den Bleiprocess zurückgegeben. Zuletzt gehen noch Augen von Glätte über die Oberfläche: der Metallspiegel des Silbers zeigt sich immer deutlicher, bis zuletzt der Blick erfolgt.

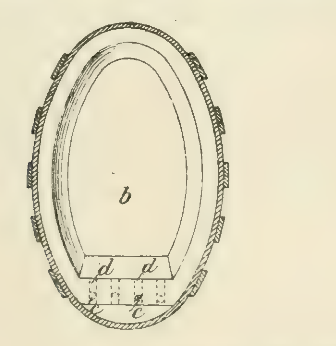
Das Rohsilber enthält noch 4 bis 8 Proc. an Blei, Kupfer und Wismuth. Das letztere oxydirt sich zu allerletzt. In Freiberg wendet man deshalb auf silberreiche, wismuthhaltende Bleie nicht den Parkes-Process an, sondern hat das Pattinsoniren beibehalten. Das Wismuth koncentrirt sich mit dem Silber und geht in der letzten Phase des Treibprocesses — nachdem das Silber schon auf 80 Proc. angereichert ist — in die oxydischen Produkte über, aus denen es gewonnen wird (vrgl. Wismuth).

Ein Theil der Bleiglätte wird durch die Herdmasse aufgesogen (Herdtrank), besonders gegen Ende des Treibens, wenn die Glättegasse nicht weiter vertieft werden kann. Durch den Herdtrank wird aus dem Mergel die Kohlensäure ausgetrieben, die man am Rande des Bades aufperlen sieht.

Wenn die Bleie rein und silberarm sind, nimmt man wohl ein Koncentrationstreiben vor, und setzt während des Treibens durch eine Thür des Ofens grosse Mengen Werkblei nach. Es liegt ein Vortheil darin, die Arbeit auf diese Weise kontinuirlich zu machen; aber da die Glätten vermischt werden, erhält man eine unreine Glätte und in Folge dessen unreines Frischblei.

Ein Feinbrennen findet in den grossen Herden selten statt, vielmehr wird das Rohsilber durch Aufgiessen von Wasser im Herd zum Erstarren gebracht, losgebrochen und nach Abnehmen der Haube nach oben herausgezogen. Der mit silberhaltiger Bleiglätte getränkte Herd wird nach dem Erkalten aufgebrochen und dient, mit den anderen Abfallprodukten, als Zuschlag bei der Bleiarbeit.

b. Die englische Treibarbeit. Der Betrieb ist leicht kontinuirlich einzurichten, da man den kleinen beweglichen Treibherd auf einem Wagengestell in den mit Steinkohlen geheizten Ofen schieben und so die Herde nach Bedarf auswechseln kann. Der englische Treibherd besteht aus einem elliptischen Testring *r* aus Flacheisen, auf der Unterseite mit Querbändern *a* versehen (Fig. 157 u. 158), welcher mit Testmasse, früher Knochenasche jetzt ebenfalls Mergel, vollgestampft wird. Dann schneidet man die Herdgrube *b* heraus und bohrt vorn einige Oeffnungen *c*, zu welchen Glättegassen *d* geführt werden. Wenn der Herd genügend trocken ist, setzt man ihn im Ofen in einen Compassring und streicht die Fugen mit Testmasse aus. Sobald der Herd rothglühend geworden ist wird entweder Blei



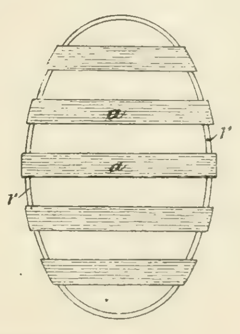


Fig. 157 u. 158. Englischer Treibherd.

in Blöcken durch seitliche Kanäle in die Höhlung des Testes eingeschoben, oder aus einem zur Seite stehenden Schmelzkessel flüssiges Blei eingelassen. Nach Anlassen des Gebläses fliesst die Glätte durch die Oeffnungen *c* vorn in untergefahrene Kessel, und in dem Maasse wie sich das Bleibad verringert, wird Blei nachgesetzt, bis sich dasselbe genügend angereichert hat. Alsdann lässt man es durch einen Stich im Boden in untergefahrene Kessel ab, oder treibt zu Ende und lässt gleich das Feinbrennen folgen. Nach Beendigung desselben wird der Test sofort durch einen anderen ersetzt.

In Amerika wird ebenfalls der englische Treibherd mit Dampfstrahlgebläse gebraucht; doch verwendet man an einigen Orten, so zu „Mansfield Valley" in Pennsylvanien und auf „Aurora" in Illinois, statt Mergel besten Portlandcement als Testmasse. Auf „Germania Works" bei Utah setzt man täglich 35 Chargen zu 65 Pfund ein; nachdem der Herd etwa eine Woche in Betrieb ist, erfolgt das Feinbrennen und liefert ca. 280 kg Silber von 990 bis 995 Theilen Feingehalt. An manchen Orten, wie zu Cheltenham bei St. Louis, koncentrirt man das Silber bis zu 60 Proc. auf einem Wasserherd (Steits

water-back cupelle). Früher ein hohler, von Wasser durchflossener Gusseisenkasten, wird derselbe jetzt aus Kupfer mit auswechselbarer Glättegasse von Eisen konstruirt. Das angereicherte Blei lässt man auf einem englischen Test durch geschickte Leute feinbrennen, während die Anreicherung auf dem Wasserherd durch gewöhnliche Arbeiter besorgt wird.

Das Feinbrennen des Silbers. Das Feinbrennen ist eine Fortsetzung des Abtreibens und bezweckt die noch vorhandenen fremden Metalle, vorwiegend Blei, dann geringe Mengen von Wismuth, Kupfer u. s. w., bei Amalgamsilber auch Quecksilber, möglichst vollständig zu beseitigen. Man schmilzt rasch ein und streut Testmasse auf das Bad. Diese wird abgezogen, nachdem sie sich mit Glätte vollgesogen hat, während einen anderen Theil die Herdmasse aufnimmt. Bei stärker verunreinigtem Silber werden zur Verschlackung und Oxydation Flüsse von Soda, Borax und Salpeter auf das Bad gebracht. Diese Operationen setzt man unter häufigem Umrühren so lange fort, bis die Oberfläche des Silbers vollkommen spiegelt.

Das Feinbrennen wird selten in den deutschen Treibherden vorgenommen; dagegen pflegt es sich bei den englischen Herden direkt an den Treibprocess anzuschliessen. Einen diesem Herd ähnlichen beweglichen Test für 25 kg Einsatz benutzt man auf den Unterharzer Hütten. Ueber denselben wird eine Muffel gestellt, so dass der Test den Muffelboden bildet. Die Vorderseite schliesst man mit einer verlorenen Mauer, nur eine kleine Arbeitsöffnung freilassend. Um die Muffel wird ein Hohlzkohlenfeuer unterhalten. Das Einschmelzen dauert 2 und das Feinbrennen 3 Stunden, wobei viel Brennmaterial — etwa 10 Liter auf das Kilogramm Silber — verbraucht wird.

Rationeller in Bezug auf den Brennstoffaufwand ist das Feinbrennen in Tiegeln von Graphit oder Schmiedeeisen. Diese Methode ist besonders für Cement- und Amalgamsilber sowie -Gold üblich und wird z. B. bei der Mansfelder Gewerkschaft, auf verschiedenen Hütten Nordamerikas und in den Gold- und Silberscheideanstalten angewendet.

Die Graphittiegel haben bis zu 180 kg Schmelzinhalt und halten 15 bis 20 Schmelzungen aus. Je nach der Reinheit des Metalls genügt zum Aufsaugen der sich bildenden Oxyde das Aufstreuen von Knochenasche; wenn aber stärkere Oxydationswirkung nöthig ist, wendet man Salpeter an. Soda eignet sich besonders bei der Reinigung von Amalgamsilber und der Zusatz von Borax ist bei allen Flüssen zu empfehlen. Der Inhalt des Tiegels muss mehrmals umgerührt werden: bei Silber mit einem Eisenstabe, bei Gold mit einem Graphitrührer. Wenn nach dem Abziehen der Schlacken das Edelmetall einen ganz blanken Spiegel zeigt, giesst man den Inhalt des Tiegels in Formen. Die Schlacken werden auf dem Treibherde eingetränkt oder in Tiegeln mit Blei, Kohle und Flussmitteln geschmolzen, um die versprengten Körnchen von Silber und Gold in einem Bleikönig zu sammeln. Unbrauchbar gewordene eiserne Tiegel löst man mit verdünnter Schwefelsäure und gewinnt so das mit dem Eisen legirte Edelmetall zurück.

Am häufigsten wird das Feinbrennen des Silbers in Flammöfen angewendet, welche sich am meisten für grosse Produktionen

eignen. Hierbei wird am wenigsten Brennstoff gebraucht: aber die Verflüchtigung des Silbers ist trotz des Einschmelzens unter Kohlenlösche bedeutender als beim Raffiniren in Tiegeln. Die Feinbrennöfen haben entweder einen festen Herd mit beweglicher Haube, oder derselbe ist beweglich nach Art des englischen Treibofens. Aus letzteren wird das raffinirte Silber abgestochen, aus ersterem in eiserne Formen ausgekellt, die auf einer heissen Platte stehen, um durch langsame Abkühlung das Spratzen des reinen Silbers zu verhüten. Das Silber erhält bei dieser Raffination einen Feingehalt von 996 bis 999 Tausendtheilen.

Zur weiteren Reinigung des Blicksilbers rührt die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in die in Graphittiegeln befindliche flüssige Masse allmählich geschmolzenes schwefelsaures Silber ein (D.R.P. 45194). Es findet dabei eine Umsetzung des Silbersulfates mit Wismuth und Blei statt, welche in die Schlacke gehen.

Gewinnung des Silbers auf nassem Wege.

Allgemeines. Auf nassem Wege wird das Silber entweder aus den Erzen oder aus den Hüttenprodukten gewonnen. Es giebt hierfür zwei wesentlich verschiedene Methoden: die Amalgamation und die Auslaugung.

Die Amalgamation wird gegenwärtig hauptsächlich in Amerika auf die eigentlichen Silbererze angewandt. Sie beruht auf der Eigenschaft des Quecksilbers mit metallischem Silber eine Legirung (Silberamalgam) zu bilden. Soweit das Silber gediegen in den Erzen enthalten ist, wird es von dem Quecksilber direkt aufgenommen. Wenn es vererzt vorkommt, muss es durch Einwirkung von Chemikalien entweder bei der Röstung oder auf nassem Wege in Chlorsilber verwandelt werden, dessen Zerlegung durch Quecksilber oder ein anderes Metall (Eisen, Kupfer Zink, Blei) erfolgt. Im ersteren Falle geht ein Theil des Quecksilbers durch diesen chemischen Process verloren und das ausgeschiedene Silber amalgamirt sich mit dem Reste; im anderen Falle finden im Wesentlichen nur mechanische Quecksilberverluste statt.

Obgleich die Amalgamation in Europa, wo sie hauptsächlich zur Entsilberung von Hüttenprodukten Eingang gefunden hatte, fast ganz durch vollkommenere Processe verdrängt worden ist, hat sie doch noch eine grosse Bedeutung, denn sie liefert nach Egleston ungefähr drei Viertel des auf der Erde producirten Silbers.

Die Amalgamationsprocesse erfordern wenig Brennstoffe gegenüber der Gewinnung auf trockenem Wege und häufig ist es der Mangel daran, der ihre Einführung veranlasst hat; doch sind sie theuer durch den Verbrauch an Chemikalien (Quecksilber, Kupfervitriol, Kochsalz etc.) und meist auf Massenproduktion angewiesen. Das Ausbringen ist bei geeigneten Erzen (Ag, AgCl, AgBr, AgJ) ein befriedigendes; aber die Amalgamation bleibt unvollkommen in Bezug auf das Ausbringen des vererzten Silbers, besonders bei der noch in Anwendung stehenden ursprünglichen Haufenamalgamation (Patioprocess). Es kommt vor, dass Rückstände mit 0,05 Proc. Silber — im ungefähren Werthe von 15 Doll. (ca. 60 Mark) —, welche

europäische Hüttenleute für ein schätzbares Erz halten möchten*) — nicht weiter verarbeitet werden, weil das Ausbringen 21 Doll. (ca. 84 Mark) auf die Tonne kosten würde. Es hängt deshalb ausserordentlich von den lokalen Verhältnissen ab, ob ein bestimmtes Erz durch Schmelz-Amalgamations- oder Laugprocesse zu Gute gemacht wird; auch können die in einem kultivirten Lande bewährten Verhüttungsmethoden nicht ohne weiteres in einem unkultivirten nachgeahmt werden.

Komplexe Erze — in Amerika widerspenstige Erze (rebellious ores) genannt —, welche bei der Amalgamation Schwierigkeiten bereiten, werden exportirt, wofern sie nur reich genug an Edelmetallen sind, um auf europäischen Hüttenwerken verbleit zu werden (vrgl. Seite 485).

Den Laugprocessen werden ebenfalls Erze und Hüttenprodukte unterworfen. In Europa haben sie bei letzteren: Schwarzkupfer, Kupferstein und Speisen die Amalgamation verdrängt. Von Erzen sind komplexe bezw. arme von gewisser Reinheit, bei denen das Amalgamiren oder Schmelzen nicht rentabel ist, am meisten dafür geeignet.

Bei den Laugprocessen wird das Silber rascher ausgebracht, als auf trockenem Wege, sie erfordern billigere Chemikalien wie die Amalgamation und können vor allem im Kleinen ausgeführt werden. Sie beanspruchen also weniger Kapital. Das Ausbringen ist hoch; aber die Processe sind subtil, erfordern geschickte Arbeiter und müssen beständig überwacht werden.

Das Silber wird durch chlorirende oder sulfatisirende Röstung oder auch durch Chloration auf nassem Wege in den löslichen Zustand versetzt. Die Zerkleinerung braucht im Allgemeinen nicht so weit zu gehen, wie bei der Amalgamation, weil die Lauge viel besser in die Körner hineingreift, wie das Quecksilber.

Probe nehmen. Im Westen der Ver. Staaten v. N.A. theilt man die silber- und goldführenden Erze vom metallurgischen Gesichtspunkte in vier Klassen ein:

1. Kupferreiche Erze werden auf Kupferstein verschmolzen, aus welchem man das Edelmetall durch Extraktionsprocesse auf nassem Wege gewinnt.

2. Bleireiche Erze verhüttet man auf Blei und unterwirft dieses der Zinkentsilberung.

3. Erze, welche für einen der vorhergehenden Processe zu wenig Kupfer oder Blei enthalten, werden, wenn sie reich genug an Edelmetall sind, durch Amalgamation in der Pfanne verarbeitet, wobei man unterscheidet, ob sie sich hierfür ohne Röstung (free milling ores) eignen oder vorher einer solchen mit oder ohne Zusatz von Salz unterworfen werden müssen (rebellious ores).

4. Erze, welche für die Pfannenamalgamation zu arm an Silber und Gold sind, können durch Laugprocesse noch mit Vorteil verarbeitet werden, häufig selbst dann, wenn sie reich an Schwefel, Antimon und Arsen sind.

*) Der Mansfelder Kupferschiefer enthält im Durchschnitt 2,75 Proc. Kupfer und 0,014 Proc. Silber, deren Werth — 1 kg Kupfer zu 1 Mark, 1 kg Silber zu 90 Mark gerechnet — 40,10 Mark beträgt.

Um den Halt eines Haufwerks an Edelmetall festzustellen, muss die Untersuchung an einer Durchschnittsprobe vorgenommen werden. Die Entnahme der letzteren ist häufig mit Schwierigkeiten verknüpft und je ungleichmässiger das Metall sich im Erze vertheilt findet, desto weiter muss vorher die Zerkleinerung getrieben werden. Wenn das Metall als solches in gröberen Partikeln oder in geschmeidigen Verbindungen im Erze vorhanden ist, bleiben diese Bestandtheile als Rückstand auf dem Siebe, der für sich untersucht und auf das Ganze verrechnet werden muss.

Das Probiren der Erze ist in Nordamerika bei dem wohlorganisirten Erzhandel (vrgl. Seite 455) an der Tagesordnung und besonders für edelmetallhaltige Erze von Bedeutung. Die Probenahme ist eine fortgesetzte Verjüngung des Rohhaufwerks und wird bei Verarbeitung grosser Quantitäten desselben zweckmässig so weit wie möglich automatisch vorgenommen, was bei den Pfannenamalgamations- und den Laugprocessen, denen eine feine Zerkleinerung des Erzes vorausgeht, in einfacher Weise dadurch zu bewirken ist, dass zunächst dem kontinuirlichen Strome des Erzmehls in gleichen Intervallen ein aliquoter Theil (bis zu einem Zehntel) der ganzen Menge entzogen wird. Dieses Quantum liefert bei weiterer Verjüngung die eigentliche Durchschnittsprobe für die Untersuchung.

Für diese mechanische Probeentnahme sind manche sinnreiche Vorrichtungen in Gebrauch, von denen diejenigen die befriedigendsten Resultate liefern, wo in der Fallrinne des Erzmehles zeitweise Theile des ganzen Stromes entnommen werden. Wenn nur ein Theil des ganzen Erzstromes genommen wird, stellt er nicht den wirklichen Durchschnitt dar, weil die schweren Körner rascher fallen und die Mitte suchen.

Von nassem Erzmehl, wenn die Zerkleinerung mit Wasser vorgenommen wird, nimmt man in der Regel eine Durchschnittsprobe, indem man das Material, nachdem es sich gesetzt hat, in der ganzen Höhe von oben nach unten absticht.

Rösten von Silbererzen. In Amerika, wo eigentliche Silbererze in grosser Menge verhüttet werden, wandte man sich bald von den in Europa üblichen Flammöfen ab, weil deren Leistungsfähigkeit für dortige Verhältnisse nicht genügte und man weder die nöthige Sorgfalt aufwenden konnte noch wollte. Es wurden daselbst mechanische Röstöfen erfunden, bei denen die Einführung des Erzes, das Rösten, das Ausziehen und die Ueberführung des Erzes auf den Kühlboden automatisch geschieht. Indessen ist auch in Amerika die Ueberlegenheit der langherdigen Flammöfen für sehr schwefelreiche Erze anerkannt.

Brückner's Cylinder. Dieser Röstapparat wurde 1864 von William Brückner in San Francisko erfunden. Der Ofen ist ein horizontaler, ausgemauerter Eisencylinder (z. B. 12′ lang 5,5′ weit), der ringförmig von Schienen und einem Zahnkranze umgeben ist. An diesem empfängt er den Antrieb, wobei jene auf Reibungsrädern laufen. An der einen Seite schliesst der Cylinder mit einem zwei Fuss weiten Hals an die Feuerung (6′ lang 3,5′ breit), auf der anderen Seite an die Flugstaubkammer (40′ lang, 6′ weit, 7′ hoch) an. Durch ein Loch im Mantel wird das Erz aufgegeben und nach der Röstung entleert.

Im Cylinder ist nach der ursprünglichen Konstruktion eine Zwischenwand mit schraubenförmiger (30 bis 35°) Drehung angebracht, welche das Erz beim Umlaufen des Cylinders vorwärts und rückwärts bewegt. In derselben liegen quer durch den Cylinder mit einer Neigung von 15° zur Rotationsachse sechs offene, eiserne Kühlröhren. Der Ofen macht 1 bis 3 Umdrehungen in der Minute.

Die Dauer der Charge hängt von dem Schwefelgehalt des Erzes ab. Bei schwefelreicher Charge lässt man erst den Schwefel abbrennen, darauf wird Kochsalz zugegeben und das Feuer angeschürt. Erze mit viel Bleiglanz neigen am meisten zur Sinterung. Der Ofen braucht zur Bewegung drei Pferdekraft und verarbeitet bei günstigem Erz in 24 Stunden gegen 2 ts.

Die Maschinerie des Brückner'schen Cylinders ist einfach. Er leistet die Arbeit gut und gleichmässig, braucht wenig Arbeit und Brennstoff, ist dabei leicht zu kontrolliren und verlangt auch keine besondere Geschicklichkeit. Die Chlorirung erreicht 85 bis 97 Proc. Die Kosten auf die Tonne Erz belaufen sich auf etwa 20 Mark.

Die Reparaturen der Scheidewand machen am meisten Schwierigkeiten und man hat dieselbe bei manchen Nachahmungen des Brückner-Cylinders zu vermeiden gesucht.

Die Gestalt des Brunton-Ofens ist oval; der Pacific-Ofen ist für eine Leistung von 7 bis 8 ts in 24 Stunden eingerichtet; der Ofen von White und der von Howell sind geneigte Cylinder, bei denen das Erz langsam gegen die heisseste Stelle vorrückt; letzterer ist 23 Fuss lang und hat nach der Feuerung zu eiserne Rippen, welche das Erz beim Vorrücken in Bewegung halten (vrgl. auch den Röstrotirofen von Arents, Fig. 77).

Der Flugstaub wurde früher ein zweites Mal geröstet; neuerdings aber geschieht es meist direkt durch eine Hülfsfeuerung wie beim Stetefeld-Ofen; auch bringt man besondere Vorrichtungen an, um die Flugstaubbildung zu verringern (vrgl. Seite 274).

Der Stetefeld-Ofen. Dieser Ofen röstet und chlorirt zu gleicher Zeit und wird am meisten im Westen von Nordamerika gebraucht.

Der Ofenschacht ist quadratisch, 30 bis 48 Fuss hoch und 4 bis 6 Fuss weit (Fig. 159). Er hat neunzehnzöllige Wände mit einer dreizölligen Isolirschicht. Seine Erhitzung geschieht durch zwei seitliche Feuerungen g, deren Gase bei o in den Schacht eintreten und durch m die zu ihrer völligen Verbrennung und zur Abröstung des Schwefels nöthige Luft erhalten. Das feinzerkleinerte (900 bis 1600 Maschen auf den Quadratzoll Siebfläche) und mit 2,5 bis 18 Proc. Kochsalz gemischte Erz wird von oben vermittelst eines Aufgabeapparates A kontinuirlich und gleichmässig über den ganzen Ofenquerschnitt eingestreut. Es fällt den aufsteigenden Feuergasen entgegen und kommt unten geröstet an, wo es sich in dem Trichter c sammelt und durch den Schieber n in untergefahrene Wagen abgezogen wird. Das feinere Erz, welches der Zug mit den Feuergasen in den schrägen Kanal h führt (30 bis 50 Proc.), wird durch eine dritte Feuerung g_1 fertig geröstet und lagert sich zu vier Fünftel im ersten Trichter der Kammer d ab. Es wird bei n_1 entleert. Der Rest findet sich im zweiten Trichter (n_2) und in der Flugstaubkammer. Die Oeff-

nungen bei r dienen zur Einführung von Gezähe und die bei p zur Beobachtung. Der schräge Kanal h hat zahlreiche Reinigungsöffnungen s.

Der mitgerissene Staub ist besser chlorirt als das Erz im Ofen; doch giebt dieses bei der Amalgamation ein feineres Silber, da sich im Schachte auch viel flüchtige Chloride kondensiren. Der Verlust an Silber wird um so grösser je mehr flüchtige Bestandtheile: Arsen, Antimon, Zink etc. vorhanden sind. Sehr wichtig für eine gute Chlorirung ist eine innige Mischung des Erzes mit Salz, von dem kein grosser

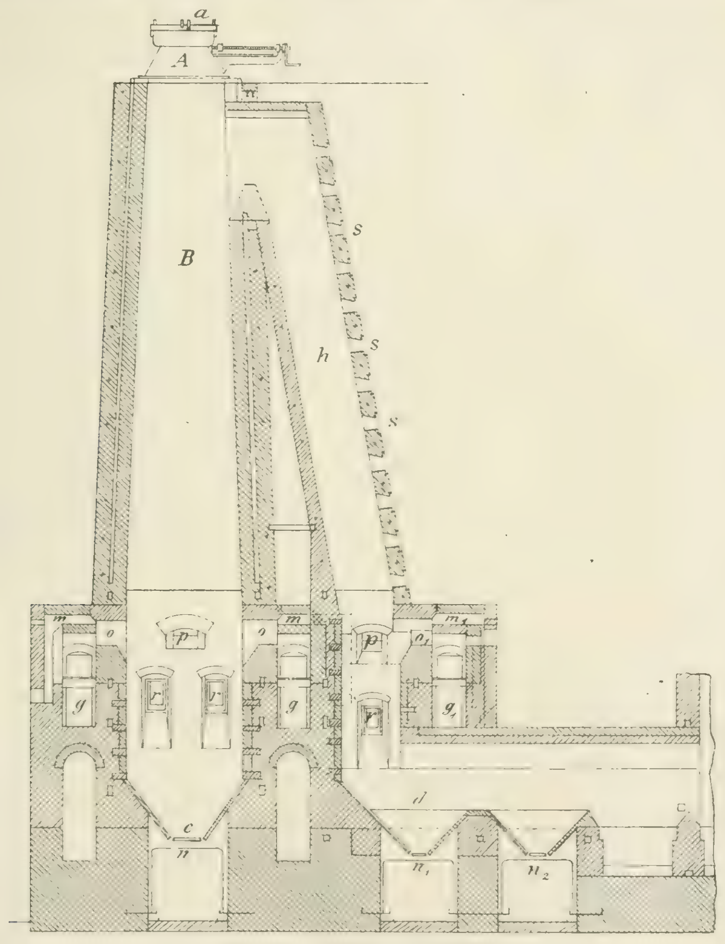


Fig. 159. Röstofen von Stetefeld. Längsschnitt.

Ueberschuss gegeben werden darf. Die Hitze soll gross sein; bei gutem Zuge ist keine Sinterung zu befürchten, ausser, wenn das Erz sehr viel Blei enthält. Wesentlich ist auch die Nachchlorirung, der das ausgezogene Erz (in Haufen aufgeschüttet) 12 Stunden bei Rothglut überlassen wird. Die Chlorirung erreicht meistens 90 Proc.

Die Leistung der Oefen ist naturgemäss sehr verschieden. Auf der N o r t h e r n B e l l M ü h l e in N e v a d a röstete man mit einem

grossen Ofen regelmässig 55 ts, ausnahmsweise 70 ts; bei ganz kiesigen Erzen immer noch 30 ts in 24 Stunden. Die Arbeitslöhne sind gering. Bei einem Ofen der 20 bis 25 ts in 24 Stunden verarbeitet, genügen drei Mann zur Bedienung der Feuerungen, der Aufgebemaschine und zum Probenehmen. Die Gesammtkosten auf die Tonne Erz belaufen sich auf etwa 15 Mark.

Der Stetefeld-Ofen wird nur für Silbererze verwandt, obgleich er sich für jedes oxydirende Rösten eignet, wenn nicht Schwefelsäure gewonnen werden soll; er ist einfach und dauerhaft in der Konstruktion, nimmt bei grosser Leistung geringen Raum ein und braucht wenig Kraft und Bedienung; allein die Anlage ist kostspielig, denn ein grosser Ofen kostet gegen 190 000 Mark.

Der Pearce-Ofen. Auf den Werken der „Boston and Colorado Smelting Co." bei Argo (vrgl. Seite 534) hat man die früher gebräuchlichen Röstöfen von Howell Brückner, O'Hara etc. durch den von R. Pearce in Denver angegebenen Ringofen (Turret-Furnace) ersetzt [D.R.P. 70 807 28. 12. 92], der sich durch Billigkeit in der Anlage, Sparsamkeit im Betriebe und vollständige Röstung auszeichnen soll. Der Ofen erhält zwei oder mehrere Feuerungen nach Bedarf. Das Erz wird an einer Stelle kontinuirlich eingeführt und auf seinem Wege durch den Ofen nach Erforderniss (Todrösten, Sintern, Schmelzen) abgeröstet. In dem leeren Mittelfelde ist eine vertikale Welle angeordnet, welche mit vier röhrenförmigen Armen durch einen mit Klappen verschlossenen Schlitz in das Innere des Ringofens hineinragt und mit Rührschaufeln versehen ist. Gegen diese wird durch die hohlen Arme Luft zur Kühlung geblasen, welche zugleich die Röstung befördert. Die Röstgase streichen durch Seitenkanäle in einen ringförmigen Kanal unter der Ofensohle und von da zur Esse. Der Ofen leistet, nur von einem Arbeiter bedient, 20 ts in 24 Stunden (B.H.Z. **1894**, 63 mit Abbildung, 319).

A. Gewinnung des Silbers durch Amalgamationsprocesse.

1. Der Patioprocess. Dieses Verfahren soll um 1557 von Bartolomé de Medina in Mexiko erfunden worden sein und fand bald darauf auch in Südamerika Eingang. Es ist im Wesentlichen auf diese Länder beschränkt geblieben, weil es sich für ein kaltes Klima nicht eignet. Der Process hat im Laufe der Zeit manche Wandlungen erfahren. Die Werke auf denen er ausgeübt wird heissen Haciendas. Auf dem von bedeckten Gebäuden umgebenen Hofe (Patio) derselben werden feingemahlene Erze mit Kochsalz. „Magistral" und Quecksilber gemengt. Bei der Zersetzung durch die gemeinsame Wirkung dieser Stoffe, unterstützt durch häufiges Durcharbeiten der Haufen, bildet sich Silberamalgam, welches später durch Verwaschen von den Rückständen getrennt wird. Der Magistral wurde früher ausschliesslich durch Rösten von Kupfer- und Eisenpyriten hergestellt und enthält wechselnde Mengen von Kupfersulfat (bis 20 Proc.) und Eisensulfat. Neuerdings gebraucht man statt dessen auch wohl krystallisirten Kupfervitriol.

Die Erze des Landes werden im allgemeinen unterschieden in schwarze (negros) und farbige (colorados); die letzteren finden sich in

den oberen Theilen der Lagerstätten und enthalten neben gediegenem Silber vorwiegend Halogensalze desselben, die ersteren sind geschwefelte und finden sich in grösserer Tiefe. Am geeignetsten sind die „farbigen“ Erze, wenn sie nur gediegenes Silber führen; ein grosser Gehalt an natürlichen Keraten (besonders Brom- und Jodsilber) macht sie für den Process untauglich, da dieselben sich nur schwer amalgamiren. Bei den „schwarzen“ Erzen ist eine vorhergehende Röstung von Vortheil, aber sie wird wegen des mangelnden Brennmaterials selten angewandt. Schwieriger als die Erze mit gediegenem Silber, verarbeiten sich die geschwefelten Silberverbindungen. Unter den eigentlichen Silbererzen zersetzt sich Silberglanz verhältnissmässig leicht und von den zusammengesetzten verarbeiten sich die antimonhaltigen besser wie die arsenhaltigen. Eisen- Kupfer-, Arsenkies, Blende und Bleiglanz zersetzen sich sehr schwer, so dass Silber aus ihnen auf dem Pation nicht gewonnen werden kann. Schädlich wirken auch Erze, deren Bergart durch Säuren angegriffen wird.

a. Zerkleinerung der Erze. Die Apparatur ist äusserst primitiv. Zur groben Zerkleinerung diente früher ausschliesslich die „Chilenische Mühle“, ein von Maulthieren getriebener Kollergang mit gepflasterter Grube; gegenwärtig aber auch Pochwerke. Die feine Zerkleinerung wird ausnahmslos durch die Arrastra bewirkt, welche zwar sehr langsam — 200 bis 800 kg in 24 Stunden — aber für den vorliegenden Zweck vorzüglich arbeitet. Eine cylindrische Grube von 3 bis 4 m Durchmesser ist mit einem Pflaster aus sehr harten Steinen versehen. Darauf werden ein bis zwei harte, grobkörnige Steine, von 300 bis 800 kg Gewicht, welche nicht glatt werden, zum Zerreiben des Erzes durch Maulthiere umhergeschleift. Die Steine sind an dem Querarm einer vertikalen Achse derart aufgehängt, dass die Vorderseite einige Millimeter aufgehoben ist. Wenn Freigold vorhanden ist, setzt man etwas Quecksilber zu, um dasselbe für sich allein zu gewinnen. Es wird so viel Wasser zum Erz gegeben, dass es sich weder schiebt noch klebt und die Zerkleinerung wird fortgesetzt, bis man zwischen den Fingern kein Korn mehr fühlt. Neuerdings werden die Chilenische Mühle (in Eisenkonstruktion ausgeführt) und die Arrastra auch durch Wasser oder Dampfkraft bewegt und sind dann bedeutend leistungsfähiger. Ein Arrastra von 7 m Durchmesser mit Steinen von 12 ts Gewicht zerkleinert reichlich das Zehnfache, wie eine von Maulthieren getriebene im günstigsten Falle.

b. Arbeit auf dem Patio. Von der Arrastra läuft der Erzschlamm (Lama) in gemauerte Gruben oder umwallte Plätze, und wenn er durch Einwirkung von Sonne, Wind und Drainage die richtige Konsistenz gewonnen hat, macht man Haufen (Montones) daraus. Nach 24 Stunden werden 2 bis 10 Proc. Kochsalz aufgestreut. Je mehr Salz man anwendet, desto leichter geht die Amalgamation von statten; man geht also mit dem Zusatze so weit, bis sich die Kosten des Salzes und der Zeitgewinn kompensiren.

Alsdann wird die Masse mehrfach behufs gründlicher Mischung umgeschaufelt und von Maulthieren durchgetreten (Trituration), deren Dienste man vergeblich versucht hat durch Mechanismen zu ver-

richten. Nach ein bis zwei Tagen wird Magistral (0,5 bis 2,0 Proc., je nach der Zusammensetzung desselben und dem Halt der Erze) zugegeben, und später in einer oder mehreren Portionen Quecksilber (im Allgemeinen die 6- bis 8fache Menge des in den Erzen enthaltenen Silbers) mittelst Segeltuchbeuteln gleichmässig aufgestreut (Incorporation); von da ab wird das Erz jeden zweiten oder dritten Tag ca. 8 Stunden durchgetreten. Als Magistral dient meist eine Mischung von Eisen- und Kupfersulfat. Letzteres ist aber bei weitem am wirksamsten, doch schadet ein Ueberschuss. Von reinem Kupfersulfat genügen 0,2 bis 0,3 Proc. bei einem Silberhalt der Erze von 0,1 bis 0,3 Proc. Mit dem Untermischen des Magistrals beginnen lebhafte chemische Reaktionen, in Folge deren sich die Masse erwärmt. Diese Erwärmung muss in gewissen Grenzen gehalten werden.

c. Chemische Vorgänge. Die eintretenden Reaktionen sind mannigfacher Art, doch sind sie trotz vieler Deutungsversuche noch keineswegs ganz aufgeklärt. Aus den verschiedenen Untersuchungen und Erfahrungen lässt sich etwa folgendes ableiten:

Zunächst findet in wässeriger Lösung die allgemeine Umsetzung statt

$$CuSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + CuCl_2.$$

Die Wirkung des Kupferchlorides, obgleich es wie das Eisenchlorid wohl geeignet ist, Metallsulfurete zu zersetzen (vrgl. S. 31 und 322) ist nur eine untergeordnete, da es durch Chloration von metallischem Silber und Quecksilber

$$Ag + CuCl_2 = AgCl + CuCl$$
$$Hg + CuCl_2 = HgCl + CuCl$$

in Kupferchlorür übergeht und wie es scheint nicht regenerirt wird. In der Torta findet sich bald nach der Incorporation des Quecksilbers nach Laur nur Kupferchlorür nebst Kupferoxychlorid und in der wässerigen Lösung derselben fehlt das Kupferchlorid. Auch bei der Zersetzung der Schwefelmetalle entsteht vielfach Kupferchlorür

$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 4CuCl + S$$
$$PbS + 2CuCl_2 = PbCl_2 + 2CuCl + S;$$

bei der Reaktion auf Halbschwefelsilber bildet sich nach Rammelsberg nur Schwefelkupfer (in Kochsalzlösung auch in der Kälte)

$$Ag_2S + CuCl_2 = 2AgCl + CuS.$$

Die Hauptrolle spielt demnach das Kupferchlorür, worauf Boussingault 1829 zuerst hinwies. Dies wird durch den Kröhnke-Process, bei dem nur Kupferchlorür angewandt wird, bestätigt (vrgl. Seite 519 ff.).

Es zersetzt, ebenso wie Kupferchlorid, sowohl einfache wie zusammengesetzte Schwefelverbindungen des Silbers

$$Ag_2S + 2CuCl = 2AgCl + CuS + Cu \text{ (Rammelsberg)}$$

Pyrargyrit

$$2(Ag_3SbS_3) + 2CuCl = 2AgCl + Ag_2 + Ag_2S + Sb_2S_3 + 2CuS$$

Proustit

$$6(Ag_3AsS_3) + 14CuCl = Ag_{14} + 4AgCl + 12CuS + 2As_2S_3 + 2CuCl_2 + 2AsCl_3$$

$$2(Ag_3SbS_3) + 4CuCl_2 = 6AgCl + 2CuS + Sb_2S_3 + S + 2CuCl$$

$$4(Ag_3AsS_3) + 12CuCl_2 = 8AgCl + 2Ag_2S + 2CuS + As_2S_3 + S_5 + 10CuCl + 2AsCl_3.$$

Die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, bei dem häufigen Durcharbeiten der Haufen ist hinsichtlich der beschleunigten Verwitterung (vrgl. 317) der Kiese (Bleiglanz, Blende, Kupferkies etc.) beim Patioprocess nur gering, weil es an Säure fehlt; aber es finden dabei andere wichtige Reaktionen statt. Zunächst wird durch die Oxydation des ausgeschiedenen Schwefelkupfers wieder Kupfersulfat gebildet; andererseits jedoch entsteht aus Kupferchlorür Kupferoxychlorid

$$6CuCl + 4H_2O + 3O = 3CuO, CuCl_2, 4H_2O + 2CuCl_2.$$

Dieses soll zwar inaktiv sein; da indessen bei der leichten Oxydirbarkeit des Kupferchlorürs hierdurch der Fortgang des Processes bald gelähmt werden müsste, ist die Ansicht von Bowring und von Uslar wahrscheinlich richtig, dass es als Sauerstoffträger an der Zersetzung der geschwefelten Verbindungen theilnimmt.

Solange das Quecksilber in der Torta fehlt, nehmen die Reaktionen nur einen trägen Verlauf; sobald aber das Erz mit dem Metall in Berührung kommt, geht die Zersetzung, wie Laur gezeigt hat, rasch von statten.

Das Quecksilber amalgamirt sich mit dem gediegenen Silber

$$Hg + Ag_2 = Ag_2Hg$$

und reducirt das Chlorsilber so rasch, dass wenig davon in der Chlornatriumlauge der Torta nachzuweisen ist

$$Hg_3 + 2AgCl = Ag_2Hg + 2HgCl,$$

ausserdem zersetzt es sowohl die einfachen wie die zusammengesetzten Verbindungen des Silbers direkt

$$Ag_2S + Hg = Ag_2Hg + HgS.$$

Schon Karsten wies darauf hin, dass nicht alles Silber durch die Einwirkung von Quecksilber auf Chlorsilber (bezw. Silbersulfuret) reducirt wird, wodurch allein schon 2 Th. Quecksilber auf 1 Th. Silber verbraucht würden. Auch die Bildung von Kupferchlorür kann nur zum geringeren Theile auf Kosten des Quecksilbers erfolgen, sonst müsste der Verlust daran durch Calomelbildung, auch bei günstigem Erz ein grösserer sein, als er thatsächlich ist, nämlich gegen 150 Proc. des ausgebrachten Silbers.

Wenn das Silber nur vererzt vorhanden ist, geht die Reaktion besonders langsam von statten. Der chemische Quecksilberverlust ist dann besonders gross und beträgt in extremen Fällen bis 40 Proc. der zugesetzten Menge.

Um das Fortschreiten des Processes zu kontrolliren, werden Morgens und Abends Proben (Tentaduras) von 1 bis 3 kg genommen; auch wird in schwierigen Fällen nach dem Aussehen des durch eine Waschprobe erhaltenen Amalgams entschieden, wo es fehlt, und darnach die Reagentien zugesetzt.

Wenn in den ersten Tagen das Quecksilber trübe, dunkelgrau oder bleigrau erscheint, also stark angegriffen ist, so ist zu viel Magistral vorhanden und der Haufen geht zu heiss. Der Zusatz von etwas Kalk oder Holzasche zersetzt dann einen Theil der Eisen- und Kupferchloride, oder man lässt den Haufen einige Tage stehen, bis er sich abgekühlt hat. Ist das Quecksilber zu glänzend, so geht der Haufen zu kalt und es fehlt an Magistral.

Wenn alles Quecksilber inkorporirt ist, werden mehrere Montones zu einem grösseren Haufen (Torta) vereinigt. Eine solche Torta hat 7 bis 15 m Durchmesser, 0,15 bis 0,3 m Höhe und enthält 30 bis 130 ts Erz. Zur Bedienung einer Torta von 60 ts sind 8 Mann und 16 Maulthiere erforderlich. Die Arbeit des Tretens und Durchschaufelns wird jetzt fortgesetzt, bis mindestens 75 Proc. des Silbers in das Amalgam eingegangen sind und dasselbe weder zu hart noch zu weich ist. Diese Art der Beschaffenheit ist wichtig und dadurch charakterisirt, dass es in kleinen Klümpchen vertheilt ist, welche sich ohne Schwierigkeit zu einer Masse trockenen Silberamalgams vereinigen lassen, aus welcher sich leicht mit den Fingern Quecksilber herausdrücken lässt. Alsdann wird ein reichlicher Ueberschuss von Quecksilber zur Sammlung des Amalgams, und so viel Wasser hinzugefügt, dass beim nochmaligen Durchtreten ein gleichmässig flüssiger Brei entsteht.

d. Behandlung des Amalgams. Das nunmehr folgende Sammeln des Amalgams geschieht in gemauerten Gruben (Lavadero), oder in hölzernen Gefässen (Tina), und soll thunlichst innerhalb 24 Stunden erledigt werden, weil bei längerem Stehen durch die Wirkung der Chemikalien Verluste an Amalgam eintreten. Aus diesen Apparaten fliesst die Trübe durch Gerinne, wo noch etwas Quecksilber und Amalgam gefangen wird, in zwei Setzfässer. Das erste fängt das gröbere, das zweite das feinere Korn auf. Beide Sorten werden getrennt auf der Planilla, einem gemauerten oder aus Mergel aufgestampften Herde von ein Zehntel Neigung, auf Schliche verwaschen. Die unzersetzten Kiese werden entweder auf's neue amalgamirt, oder geröstet und als Magistral verwendet, gelegentlich auch exportirt.

Das Amalgam wird gewaschen, in Zwillichbeuteln ausgepresst und der Destillation unterworfen (vrgl. Seite 527). Diese geschieht ebenfalls in primitiver Weise. Als Destillationsgefässe dienen die eisernen Quecksilberflaschen, aus denen die Böden entfernt sind. Die oben verschraubten Flaschen werden mit Amalgamkugeln (30 bis 35 kg) gefüllt und auf beiderseits offene Eisencylinder gestellt, welche mit ihrem unteren Theil in Wasser hängen. Mit beiden wird eine zwischengeschobene, durchlochte Eisenplatte dicht luttirt, und um die Flaschen langsam ein Holzkohlenfeuer angefacht. Vorsicht ist nöthig, sonst treiben die Quecksilberdämpfe, welche sich unten im Wasser kondensiren sollen, die Flaschen in die Höhe. Das gewonnene Silber zeigt nach der Raffination meistens über 990 Theile Feingehalt.

Das Ausbringen der vererzten Edelmetalle ist unvollständig und langwierig. Bei gutartigen Erzen beläuft es sich etwa auf vier Fünftel, bei ungeeigneten sinkt es oft unter zwei Drittel. Der Process ist sehr von der Jahreszeit und von der Witterung abhängig. Zur Inkorporation sind im Sommer durchschnittlich 20 bis 25 Tage, im Winter 60 bis 90 Tage erforderlich. Der mechanische Verlust an Quecksilber (bis 10 Proc.) wird bei weitem von dem chemischen — hauptsächlich durch Calomelbildung — überwogen. Im Ganzen beläuft er sich durchschnittlich auf das anderthalbfache des ausgebrachten Silbers. Man hat versucht, Eisen in der Torta oder Kupfer im Amalgam zur Herabminderung dieses Verlustes zu verwenden; dieses Verfahren hat aber nicht überall Anklang gefunden. Auch der Abrieb

des Pflasters in der Arrastra, welcher 8 bis 10 Proc. des verarbeiteten Erzes beträgt, gereicht dem Processe zum Vorwurf.

Die Gesammtkosten belaufen sich auf etwa 100 Mark die Tonne. Dieses Verfahren scheint für Mexiko, bei dem Mangel an Brennstoff, gegenwärtig das einzig mögliche zu sein; aber Processe, welche so viel Arbeit erfordern und so langsam wirken, müssen aussterben, sobald das Land dem Verkehr erschlossen wird.

Zum Schlusss mögen einige Daten über den Betrieb der Hacienda Nueva bei Fresnillo im Staate Zacatecas Platz finden. Auf diesem grössten mexikanischen Werke werden mit Dampf 12 Pochwerke und 314 Arrastras betrieben; dazu verfügt man über 1500 Maulthiere. Der Patio fasst 120000 Pfd. Erz in 64 Tortas von 15 Yards (12,7 m) Durchmesser. Jede Woche werden 900 ts verarbeitet. Von 1853 bis 1862 lieferten 452264 ts Erze 1096281 Marcs Silber (272788 kgr) im Werthe von 9825598 Dollars. Es wurden aufgewandt 6 Proc. Kochsalz, 1,75 Proc. Magistral und 1,65 Th. Quecksilber auf 1 Th. ausgebrachtes Silber.

Die Arrastraamalgamation. Die älteste primitive Methode in Peru, den Erzen das gediegene Silber durch Ausstampfen mit Quecksilber in einem steinernen Mörser zu entziehen (vrgl. das Ausstampfen der Freigolderze in Siebenbürgen), der sogenannte Titinprocess, ist bereits im Jahre 1540 von Alonzo Barba beschrieben worden (Percy, „Silver and Gold“ pag. 563). Gegenwärtig werden Erze, welche vorwiegend gediegenes Silber enthalten, an einigen Punkten Mexikos, Perus und Chiles direkt in der Arrastra amalgamirt, indem täglich die erforderliche Menge Quecksilber und Wasser hinzugesetzt und das Amalgam von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. Die Art der Zerkleinerung in der Arrastra ist für diesen Zweck besonders geeignet, und ermöglicht ein hohes Ausbringen. Das beständige Reiben bis zum feinsten Schlamme macht das Metall blank und befördert seine Amalgamation.

Wenn andere Silberverbindungen vorhanden sind, können die Rückstände oft mit Vortheil auf dem Patio verarbeitet werden. Silberglanz wird wegen seiner Geschmeidigkeit mehr platt gedrückt als zerrieben, und findet sich zum Theil beim Amalgam.

Auch im Westen der Ver. Staaten von N.A. ist die Arrastra neuerdings wieder eingeführt worden. Der Apparat wird dort in Eisenkonstruktion mit Stahlboden ausgeführt. Kleine Grubenbesitzer bedienen sich desselben statt der Pfanne; ausserdem aber wird er zum Aufarbeiten der Rückstände von grossen Gesellschaften, z. B. am Comstock-lode in Nevada gebraucht.

2. Der Cazo- und der Fondonprocess. Der Patioprocess wurde früher auch in Südamerika (Chile, Peru) in grösserem Umfange ausgeübt, bis er um 1830 durch den 1609 von Alvaro Alonso Barba, einem Geistlichen in Potosi, erfundenen Cazoprocess für Erze mit gediegenem Silber oder Halogensalzen desselben ersetzt wurde, welcher auch in einigen Theilen Mexikos angewandt wird.

Der Process bringt mehr Silber aus und zwar sehr rasch in 2 bis 6 Stunden. Der Quecksilberverlust ist aber bei der ursprünglichen Ausführung grösser wie beim Patioprocess und steigt bei ge-

schwefelten Erzen bis zum zweieinhalbfachen Betrage des Silberausbringens. Bei der neueren Form ist das Silberausbringen geringer, aber es wird sehr viel an Quecksilber gespart.

Der Process lehnte sich ursprünglich an den Patioprocess an. Er ist meist nur anwendbar für Erze von 350 Mark Werth die Tonne. Deshalb findet eine Anreicherung auf 2 bis 3 Proc. des ursprünglichen Erzgewichtes auf der Planilla (vrgl. Seite 514) nach vorhergehendem gröberen Mahlen in der Arrastra statt. Die Schliche werden dann im Cazo, die Abgänge auf dem Patio oder in anderer Weise verarbeitet.

Der ältere Cazo ist ein hölzernes Gefäss mit einem kupfernen Boden von 6 cm Dicke, der nur Chargen von 50 kg fasst. Es mag gleich die modernere Arbeit in dem grösseren Gefäss Fondon geschildert und später ein Blick auf die in dem älteren Cazo zurückgeworfen werden. Der Fondon hat einen Boden aus gegossenem unreinem Kupfer von 18 bis 20 cm Dicke und 1,80 m Durchmesser; die von Mauerwerk umgebenen Seitenwände bestehen aus Holz, mit einer oberen Weite von 2,15 m und einer Tiefe von 0,8 m. In der Mitte befindet sich eine Achse mit zwei Querarmen, an deren unterem zwei Kupferbarren von je 140 kg Gewicht hängen, welche über den Kupferboden schleifen und denselben blank halten. Der Apparat hält zehn Jahre; kostet aber über 6000 Mark.

Der Kessel wird mit 500—600 kg Erz chargirt, so viel Wasser eingefüllt, dass ein dünner Brei entsteht, und dann geheizt. Sobald das Sieden eingetreten ist, setzt man 10 bis 25 Proc. Kochsalz hinzu und nach dessen Lösung sofort halb so viel Quecksilber als Silber im Erze enthalten ist, während das Rührwerk zehn Umdrehungen in der Minute macht. Nach einer Stunde wird Probe genommen. Wenn das Amalgam wie grauer Sand aussieht, besteht es nur aus Hg_2Ag. Darauf wird eine zweite, kleinere Portion Quecksilber zugesetzt u. s. f., bis das Amalgam einen Ueberschuss an Quecksilber zeigt. Alsdann wird die Arbeit in einer halben Stunde beendigt, der Erzbrei in entsprechende Gefässe ausgeschöpft und das Amalgam gesammelt. Die Rückstände halten noch für 100 bis 150 Mark Silber die Tonne und werden einem anderen Processe übergeben. Die Verarbeitung einer Tonne Schlich kostet in Summa 60 bis 70 Mark.

Die Reaktionen sind für geschwefelte Silbererze, die früher kennen gelernten: Chlorirung des Silbers, Ausfällung desselben und Amalgamation. Halogensalze des Silbers werden durch Kupfer direkt reducirt. Nur wird in der heissen Lösung in Berührung mit Kochsalz und unterstützt durch den galvanischen Strom zwischen Quecksilber und Kupfer hauptsächlich Kupferchlorür gebildet; es entsteht kein Calomel, und wenn durch Kupferchlorid doch welches gebildet werden sollte, so ist durch die blanke Kupferoberfläche reichlich Gelegenheit für das Quecksilber gegeben, wieder auszufallen. Hauptbedingungen des Gelingens sind, dass das Quecksilber in kleinen Portionen zugesetzt wird, und dass durch Schleifen der Kupferbarren der Kupferboden blank bleibt. Wenn zu viel Quecksilber vorhanden ist, wird auf dem Boden Quecksilber-Kupfer-Silberamalgam gebildet; dasselbe ist der Fall, wenn zwar kein Ueberschuss da ist, aber die Barren zu langsam schleifen. Dann geht die ganze Operation lang-

sam unter Quecksilber- und Silberverlust von statten, bis der Boden wieder frei ist. Oft hilft nur Ausschöpfen des Kessels und Abkratzen des Amalgams. Wenn aber diese beiden Punkte beachtet werden, ist der ganze Process sehr unabhängig von der Geschicklichkeit der Arbeiter und gibt gleichmässige Resultate. Da keine Gelegenheit zu chemischem Verlust an Quecksilber vorhanden ist, beschränkt sich derselbe auf Verflüchtigung und mechanischen Verlust beim Waschen und ist so verhältnissmässig sehr gering. Er wird auf 2 Proc. angegeben.

In dem kleinen Kessel, dem eigentlichen Cazo, wird Kochsalz und Kupfervitriol zugesetzt und der Boden durch Rühren mit einem Holz frei gehalten, sonst aber gerade so gearbeitet. Hierbei bildet sich natürlich viel Kupferchlorid und in Folge dessen Calomel. Hierdurch entsteht der grosse Verlust an Quecksilber, denn der Boden ist kaum rein zu halten und reducirt in Folge dessen wenig Quecksilbersalze.

3. Fässeramalgamation. Die Kenntniss des von Alonso Barba 1609 erfundenen Cazoprocesses gelangte gegen Ende des Jahrhunderts nach Deutschland; aber erst hundert Jahre später führte ihn Born von Wien, mit vorhergehender Röstung der Erze, zu Schemnitz in die Praxis ein, worauf ihm Gellert in Freiberg die endgültige Form gab, indem er die Amalgamation in Holzfässern vornahm. Von der Musteranstalt zu Freiberg in Sachsen hat der Process eine weite Verbreitung nach dem Mansfeld'schen, nach Ungarn, Russland, selbst zurück nach Amerika genommen.

Die europäische Amalgamation unterscheidet sich hauptsächlich in zwei Punkten von der amerikanischen: bei dieser entsteht das Chlorsilber durch Einwirkung einer Lösung von Kupferchlorür in Chlornatriumlauge und wird durch Quecksilber zersetzt, indem sich Calomel bildet; bei jener entsteht das Chlorsilber durch Rösten des schwefelmetallhaltigen Erzes, indem sich Schwefelsäure bildet, welche aus dem Kochsalze Chlor zur Chlorirung des Silbers frei macht. Das Chlorsilber wird in diesem Falle durch Eisen (bezw. Kupfer) zersetzt, und das Quecksilber dient nur zur Amalgambildung. In das Amalgam gehen ausser Silber auch alle Schwermetalle ein, welche als Chloride und Sulfate in Lösung gegangen sind, und durch Eisen aus derselben gefällt werden. Es sind dies hauptsächlich Kupfer, Blei und Wismuth, auch Antimon. Die Anwesenheit von Blei und Wismuth hat den besonderen Nachtheil das Amalgam zäh zu machen, so dass es sich schwer auswaschen lässt. Ein Gehalt an Kalk schadet nur insoweit, als dadurch Schwefelsäure gebunden wird.

Wenn Gold in den Erzen oder Produkten vorhanden ist, so wird bei der Fassamalgamation auffallenderweise nur ein Theil desselben ausgebracht.

Nach dieser Methode können Erze und silberhaltige Hüttenprodukte wie Steine, Speisen, Schwarzkupfer verarbeitet werden. Am geeignetsten sind Kiese, deren Schwefelgehalt beim Rösten eine hinlängliche Menge Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes gibt, sonst muss durch Gattirung mit anderen Kiesen oder durch Zufügung von Eisenvitriol nachgeholfen werden. Das feinzerkleinerte und mit

der erforderlichen Menge Kochsalz versetzte Gut wird meist in Flammöfen der chlorirenden Röstung (vrgl. die ausführliche Behandlung derselben Seite 327 bis 333) und nach dem Erkalten der Amalgamation unterworfen.

a. **Amalgamation von Erzen.** In Freiberg ist die Amalgamation seit 1856 ausser Thätigkeit; es mag deshalb auf die eingehende Darstellung von Winkler (K. A. Winkler: „Die europäische Amalgamation der Silbererze". Freiberg 1848) hingewiesen werden und hier als Beispiel das 1875 auf der Pelican Mühle (in Colorado 8300 Fuss hoch in den Rocky Mountains gelegen) ausgeübte Verfahren Platz finden.

Es werden dort zweierlei Erze ein „schweres" und ein „leichtes" ausgehalten und gesondert verarbeitet. Das erstere, mit 4000 bis 5000 g Silber, ist reich an Sulfiden und enthält ausser Eisenpyriten 16 Proc. Zink, 15 bis 20 Proc. Blei nebst Quarz und Feldspath als Bergart; das andere besteht hauptsächlich aus Oxyden. Die Erze werden vermittelst Steinbrechers und Kugelmühle zerkleinert, im Brückner Cylinder mit Kochsalz geröstet und nach der Abkühlung in Chargen von 2000 Pfund in die Amalgamirfässer gefüllt. Die Figuren 160 und 161 zeigen deren Konstruktion, wie sie durch zwei eiserne Kreuze und vier eiserne Stangen zusammen gehalten werden. Sie sind $6^1/_2$ Fuss lang und ebenso breit. An Eisen — ausgeschlissene Mühlschuhe — wird für die „schweren" Erze 150 Pfund, für die „leichten" 60 bis 70 Pfund hinzugegeben, nebst so viel Wasser, dass das Erz eben klebt. Nachdem die Fässer vier Stunden mit 12 bis 14 Touren in der Minute gedreht sind, fügt man Quecksilber — auf 450 g Silber 25 Pfund — nebst etwas Kupfervitriol hinzu und lässt neuerdings 16 Stunden umlaufen. Die Charge erhitzt sich hierbei durch die chemische Reaktion ziemlich stark. Wenn die Operation richtig geleitet ist, zeigt sich die Masse teigig und das Amalgam klar und vollständig inkorporirt; war die Masse zu dünn, so findet sich das meiste Quecksilber auf dem Boden angesammelt. Befriedigt die Probe, so füllt man das Fass nahezu mit Wasser und lässt es eine Stunde langsamer laufen, um das Amalgam zu vereinigen, welches dann durch einen eisernen Hahn in ein emaillirtes Eisengeschirr abgelassen wird. Um versprengtes Amalgam zu sammeln wird nochmals mit 100 Pfund frischem Quecksilber dreiviertel Stunden langsam gedreht. Der Schlamm fliesst durch ein wasserführendes Gerinne ab, in dessen Querriefen sich noch etwas Quecksilber absetzt. Bei den „schweren" Erzen werden bei jeder Operation drei Pfund Eisen auf die Tonne verbraucht; bei den „leichten" weit weniger; der Verlust an Quecksilber beläuft sich auf 2,5 bis 6 Pfund auf die Tonne Erz. Das Amalgam wird in bekannter Weise (vrgl. Seite 527)

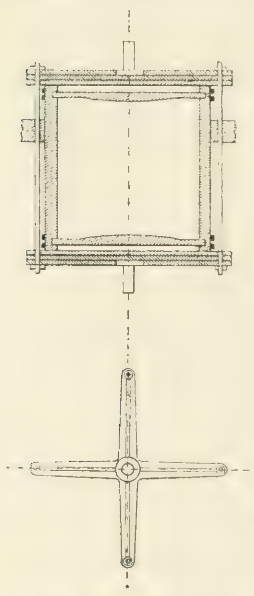


Fig. 160 u. 161. Amalgamationsfass für chlorirend geröstete Silbererze.

ausgepresst und destillirt. Die Gesammtkosten auf die Tonne verarbeitetes Erz betrugen 1869 auf der „Mettacom Mill“ 124 Mark.

In Freiberg hatte man früher durch die Fassamalgamation das Erz bis auf 0,04 Proc. Silber zu erschöpfen gewusst, wobei der Quecksilberverlust 20 Proc. des ausgebrachten Silbers betrug. In Amerika erreicht man bei weitem nicht so günstige Resultate, weil man dort nicht in der Lage ist, die nöthige Sorgfalt walten zu lassen. Man wendet sich dort immer mehr der Pfannenamalgamation zu, mit der grosse Mengen rasch verarbeitet werden können.

b. **Amalgamation von Kupferstein.** Als man im Mansfeld'schen die Entsilberung des Schwarzkupfers durch Saigerung (vrgl. Seite 487) verliess, führte man die Entsilberung des Kupfersteins durch Amalgamation nach der Freiberger Weise ein. Dieselbe wurde von 1832 bis 1849 ausgeführt und musste dann der Silberextraktion auf nassem Wege (vrgl. Seite 532) Platz machen.

Der Kupferstein wurde zerkleinert und sein Ueberschuss an Schwefel durch eine Vorröstung in einem doppelherdigen Flammofen beseitigt. Dann rührte man das Röstgut mit Wasser unter Zusatz von 8 Proc. Kochsalz und 12 Proc. Kalksteinpulver zu einem Brei an, der in 12 Stunden steif war. Nach dem Trocknen und Zerkleinern erfolgte die chlorirende Röstung, wobei der Kalk die Bildung von Eisen- und Kupferchloriden hinderte.

Die weitere Behandlung schloss sich der bei Erzen gebräuchlichen an. Von dem Silbergehalte wurden 88 bis 89 Proc. ausgebracht, d. h. bei einem Gehalte von 0,55 Proc. etwa 0,487 Proc. bei 0,063 Proc. Verlust.

c. **Amalgamation von Schwarzkupfer.** Bei diesem, jetzt ebenfalls verlassenen Verfahren wurde das Rohkupfer in rothglühendem Zustande gepocht oder mit hölzernen Hämmern auf Eisenplatten zerrieben, dann gemahlen und gesiebt. Auf der Stephanshütte in Oberungarn röstete man es darauf mit 10 Proc. Kochsalz vermischt in zweiherdigen Flammöfen. Die Chlorirung des Silbers muss dabei grössten Theils durch direkte Einwirkung des Chlornatriums erfolgen, da der Schwefelgehalt des Schwarzkupfers nur gering (bis 1 Proc.) ist. Es bildet sich auch Kupferchlorid, welches bei Anwendung von Eisen in den Amalgamationsfässern gefällt und in das Amalgam eingehen würde. Man wendete deshalb Kupferkugeln an und setzte das Quecksilber erst hinzu, wenn man sicher sein konnte, dass in den Fässern das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt war.

d. **Amalgamation von Speise.** Auch Arsen, Antimon, Nickel, Eisen, Kupfer, Schwefel etc. haltende Speisen sind früher durch Amalgamation entsilbert worden. Nach einem oxydirenden Vorrösten wurden sie, mit Kalk und Kohle gemengt, todtgeröstet. Bei der Amalgamation im Quickfass verwandte man wegen des Kupfergehaltes Kupferkugeln. Der Silbergehalt wurde bei diesem Verfahren ziemlich vollkommen ausgebracht.

4. **Der Kröhnke-Process.** Dieses Verfahren wird seit 1862 zu Copiapó und Antofagasta in Chile ausgeführt und ist auf alle

eigentlichen Silbererze, auch auf geschwefelte, anwendbar. Ausgenommsn sind silberhaltige Kupferkiese, Bleiglanz, Zinkblende und solche, welche (nach Fonseca) über ein Proc. freies Arsen enthalten. Die Amalgamation wird in Fässern — wie in Freiberg — vorgenommen; doch hat sich der Process vollkommen unabhängig von der europäischen Amalgamation entwickelt, lehnt sich vielmehr direkt an den Cazo- und Fondonprocess an (vrgl. Seite 515), denn er benutzt nur Kupferchlorür als Magistral.

Die Erze werden sorgfältig in reiche und arme geschieden, da sich erstere wesentlich rascher verarbeiten als letztere. Zur Zerkleinerung dient die verbesserte Chilenische Mühle (Trapiche). Diese ist ein Kollergang mit gusseisernen Läufern (von 4 ts Gew.) und gusseiserner, oft auch stählerner Bodenplatte. Der Erzschlamm setzt sich in Sümpfen ab, aus denen er zum Trocknen ausgeschlagen wird. Es hat dies den Vortheil, ein gleichmässiges Amalgamationsgut zu gewinnen.

Zur Herstellung der Kupferchlorürlösung sättigt man eine Kupfersulfatlösung von 20° B. mit Kochsalz, fügt Kupferabfälle hinzu und lässt so lange Dampf von 3 Atm. einwirken, bis alles Kupferchlorid in Chlorür reducirt ist. Die Lösung muss frisch verbraucht werden, denn sie oxydirt sich sehr leicht an der Luft; deshalb lässt man auch das Reagenz in geschlossenen Fässern einwirken.

Die Fässer sind um eine horizontale Axe drehbar und haben von Boden zu Boden reichende eiserne oder hölzerne Rührarme, um die Mischung zu erleichtern. Der Antrieb erfolgt durch aufgekeilten Zahnkranz. Die Fässer sind drei- bis vierfach grösser als die in Freiberg gebräuchlichen und werden mit 4 ts Erzschlamm und so viel heisser Kochsalzlauge beschickt, dass ein steifer Brei entsteht. Der Zusatz an Magistral ist verschieden; zu einem Erz von 80 Doll. (ca. 320 Mark) Werth die Tonne werden 28 bis 30 Liter gegeben. Bei einer kalkigen Gangart ist mehr nöthig, da Kalk Kupferchlorür zersetzt. Nachdem die Fässer 20 bis 30 Min. umgelaufen sind, wird das 25fache des im Erze enthaltenen Silbers an Quecksilber zugefügt. Hierauf lässt man unter Erwärmung mit Wasserdampf — bei 4 bis 5 Umdrehungen in der Minute — weitere 6 Stunden umlaufen, füllt mit Wasser auf und sammelt dann das Amalgam in bekannter Weise. (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salw. **24**, 487 ff.)

Wenn viel Kerate vorhanden sind, wird mit dem Quecksilber zugleich bis 25 Proc. des Silbergehaltes metallisches Blei — bei Sulfureten Zink — als fertiges Amalgam oder in Streifen zugesetzt. Beide Metalle chloriren sich leichter als Quecksilber und beugen dadurch einem Verlust durch Calomelbildung vor. Es ist beobachtet worden, dass in solchem Falle der Quecksilberverlust von 150 Proc. des ausgebrachten Silbers auf 25 Proc. zurückging. Unter Einwirkung von Zink geht die Abscheidung des metallischen Silbers aus seinen Verbindungen sehr rasch vor sich:

$$Ag_2S + 2\,CuCl + Zn + NaCl = 2\,Ag + ZnCl_2 + Cu_2S + NaCl.$$

Das Zink wirkt hierbei energischer als das weniger elektropositive Quecksilber. Im Uebrigen verlaufen die Reaktionen wie beim Patioprocess (vrgl. Seite 512), nur ist die Bildung von Kupferchlorid ausgeschlossen.

Das Amalgam fällt hierbei stark verunreinigt aus, namentlich durch Aufnahme des vom Blei oder Zink abgeschiedenen Kupfers. Es muss deshalb sorgfältig mit heisser Kupferchloridlösung gewaschen werden. Die letzten Spuren von Kupfer entfernt man durch Anwendung von Ammoniumkarbonatlösung. Beim Brennen resultirt Silber von 980 Theilen Feingehalt.

Nach diesem Processe können Abgänge von 6 bis 8 Doll. (24 bis 32 Mark) Werth die Tonne und Erze von 10 Doll. (40 Mark) noch mit Vortheil verarbeitet werden. Erze von 80 Doll. (320 Mark) geben Rückstände von 2 bis 3 Doll. (8 bis 12 Mark). Dies gilt bei einem mässigen Gehalt an Arsen, Bleiglanz und Zinkblende. Bei grösserem Gehalte an diesen Körpern steigen die Verluste an Silber und Quecksilber.

Wegen des raschen Ausbringens unter geringen Verlusten ist das Verfahren von Kröhnke ohne Frage das vollkommenste unter den amerikanischen Amalgamationsprocessen; doch ist die Anlage verhältnissmässig kostspielig.

5. Die Pfannenamalgamation. Bei der Verarbeitung der Silbererze, welche im Westen von Nordamerika in grösster Menge vorkommen, spielt dieser Process die Hauptrolle. Die Werke, auf denen die Pfannenamalgamation ausgeführt wird, heissen „mills“ (Mühlen). Man unterscheidet — nach ihren Ursprungsorten in Nevada benannt — den Washoe- und den Rees-River-Process. Die Verschiedenheit derselben — in dem Charakter der Erze begründet — ist nicht gross; sie beruht im Wesentlichen darauf, dass bei jenem die Erze direkt nach dem Zerkleinern in der Pfanne amalgamirt werden, während bei diesem eine Röstung vorhergeht. Der Washoe-Process wurde 1861 zuerst für diejenigen Erze des (1859 entdeckten) Comstock-Ganges, welche das Edelmetall vorwiegend in gediegenem Zustande führten, angewandt. Diejenigen, in denen es vererzt war, wurden zuerst nach der deutschen Fässeramalgamations-Methode, später (geröstet) gleichfalls in Pfannen verarbeitet.

a. Klassifikation der Erze. Ueberall in den Cordilleren von Mexiko bis nach Alaska finden sich Lagerstätten edler Metalle: auf der Ostseite der Sierra Nevada die goldführenden Ablagerungen älterer Bildung; auf der Westseite aber — hauptsächlich in Kalifornien, Arizona, Nevada und Idaho — mehrere Züge eigentlicher Silbererze, welche an die eruptiven Gesteine der Tertiärzeit geknüpft sind.

Von besonderer Bedeutung ist der 1859 entdeckte Comstock-lode im Washoe-Distrikte. Derselbe führt gediegen Gold und Silber, Silberglanz und andere Silbererze neben etwas reichem Bleiglanz. Die Gangart ist quarziger Natur. Ausserdem finden sich Zinkblende, Eisenkies, Kupferkies und untergeordnet verschiedene Zersetzungsprodukte der ursprünglichen Verbindungen von Schwermetallen.

Der Pfannenamalgamation werden Erze sehr verschiedenartig an Gehalt und Zusammensetzung unterworfen; doch fängt die Verarbeitungswürdigkeit erst bei 0,2 Proc. Silber an. Es giebt viele Lohnmühlen, und da die reicheren Erze einen weit höheren Preis — pro rata des Gehaltes an Edelmetall — haben als die ärmeren, so wird

eine Sonderung beziehungsweise Aufbereitung in verschiedene Kategorien vorgenommen.

An den verschiedenen Plätzen, wo Erze gehandelt werden, sind nach Qualität und Gehalt der Erze Skalen festgesetzt (vrgl. Seite 455). So kosteten z. B. im Juli 1874 zu Georgetown:

Erze mit weniger als 5 Proc. Zink	die Unze = 31,1 Gramm.
mit 0,2 bis 0,3 Proc. Silber	50 Cent (ca. 2 Mark)
„ 0,3 „ 0,4 „ „	60 „ („ 2,40 „)
u. s. f.	
mit ca. 1 „ „	94 „ („ 3,76 „)
„ „ 3 „ „ und darüber	110 „ („ 4,40 „)

b. Einrichtung der Mühlen. Die Zerkleinerung der Erze findet ausschliesslich in California Pochwerken statt, nachdem die groben Stücke in Steinbrechern (meist denen von Blake) vorgebrochen sind. Wenn die Amalgamation der Erze ohne Röstung erfolgen kann, wählt man die nasse Zerkleinerung (Washoe-Process), die trockene dagegen, wenn sie vorher einer Röstung unterworfen werden sollen (Rees-River-Process); doch auch in diesem Falle findet eine nasse Zerkleinerung mit Pochtrogamalgamation (vergl. Seite 558) statt, falls die Erze gediegenes Gold führen. Beim Trockenpochen sind die Pochtröge ganz von Kasten umgeben. Der Staub wird abgesogen und das Austragen geschieht durch Siebe auf ein endloses Band, welches das Pochgut in einen Rumpf trägt, von wo es ein Becherwerk dem Röstofen zuführt. Beim Nasspochen schliesst sich an den Pochtrog ein Gerinne an und führt das Erz in eine Anzahl von Setzfässern. Sie sind meist zu zweien mit einander verbunden — auf „Consolidated Virginia“ z. B. 42 Paare —, in deren erstem sich das grobe, im zweiten das feine Mehl (bezw. Schlamm) absetzt. Aus der abfliessenden Trübe schlagen sich in grösseren Klärbassins noch haltige Schlämme (battery slimes) nieder, welche vielfach nicht weiter verarbeitet werden. Das Ausschlagen der Setzfässer geschieht kontinuirlich, indem immer 4 bis 5 ausgeschaltet sind. Nach der Entleerung leitet man ihnen die Trübe anderer Bottiche zu, welche darauf an die Reihe kommen. Beim Washoe-Process wird das Mehl direkt in einen breiten Graben hinter den Amalgamationspfannen geschaufelt und von dort in dieselben gefüllt; beim Rees-River-Process lässt man es auf einem Trockenboden oder in mechanischen Trockenöfen durch die Abhitze der Oefen trocknen, bevor es zur Röstung geht.

Als Beispiel mag die Einrichtung der 1882 erbauten und mit den besten und neuesten Einrichtungen versehenen „Lexington Mill“ zu Butte City in Montana angeführt werden, wo man nach dem Rees-River-Processe arbeitet. Es wird dort trocken gepocht. Die Anstalt liegt an der Flanke eines Hügels. Das Gefälle von 61 Fuss ist zur Herrichtung von 4 bis 5 Niveaux ausgenutzt. Zu oberst steht ein Steinbrecher (von Blake), dann kommen Kilns zum Trocknen von Erz und Salz in derselben Flucht mit den beiden Stetefeld-Oefen (vrgl. Fig. 159). Anderwärts gebraucht man Brückners Cylinder oder andere mechanisch wirkende Röstöfen (vrgl. Seite 507). Auf der nächst tieferen Etage liegt das Pochwerk mit 50 Stempeln. Eine Transportschraube und ein

Becherwerk heben das Erzmehl auf Siebe; von da gelangt es seitwärts zu den Röstöfen, vor denen sich grosse Kühlböden ausbreiten. In ihrer Front liegt ein vertieftes Geleise auf dem nächsten Niveau, wo 20 Amalgamationspfannen parallel zum Pochwerk aufgestellt sind. Bei dieser Anordnung wird denselben das Röstgut mit sehr wenig Arbeitsaufwand zugeführt. Etwas tiefer als die Pfannen stehen 10 Setzfässer und zu unterst eine 250pferdige Corliss-Maschine. Die Kraft wird durch über oder unter dem Boden angeordnete Transmissionen — für jede Gruppe Maschinen eine besondere — vertheilt. Verarbeitet werden 250 ts in 24 Stunden.

c. Die Pfannen und ihr Betrieb. Die Konstruktion der Pfannen ist sehr verschieden. Ihr Fassungsvermögen wechselt zwischen

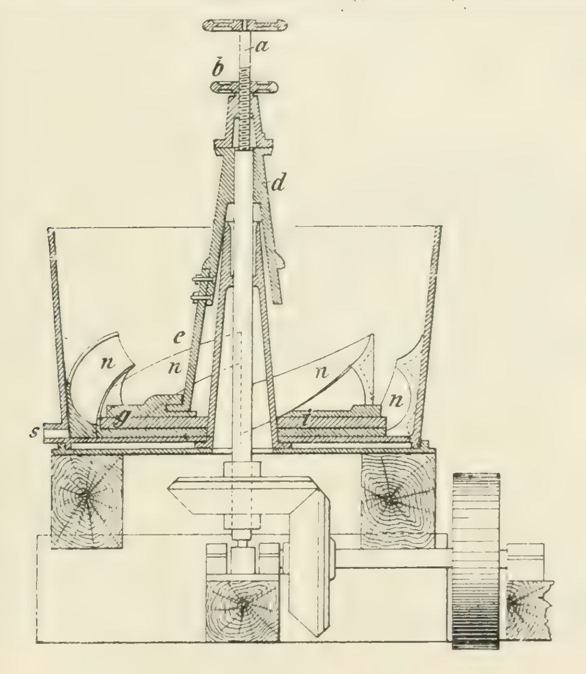


Fig. 162. Pfanne von Stevenson. Vertikalschnitt.

1500 und 4000 Pfund; aber das Princip ist bei allen gleich, und die am einfachsten konstruirte ist in Hinsicht auf die starke Beanspruchung die beste. Eine Pfanne erfordert 3 bis 5 Pferdekraft im Betriebe und hält etwa 5 bis 6 Jahre.

Die Pfanne ist bestimmt, zwei Arbeiten nach einander zu leisten: zuerst das Zerreiben des Erzmehls zu unfühlbar feinem Staube, und dann die eigentliche Amalgamation.

Die ersten Pfannen hatten einen steinernen Boden und waren Nachahmungen der Arrastra. Gegenwärtig werden sie aus Eisen gebaut; selten haben sie Holzwände. Die Pfanne (pan) ist ein rundes, etwas konisches Gefäss, 1,2 bis 1,8 m im Durchmesser, 0,5 bis 0,8 m

tief, mit centralem Konus, in welchem die vertikale Spindel mit dem Läufer (muller) sich dreht. Die eigentlich arbeitenden Stücke sind die Reibeisen (dies) und die Schuhe (shoes); erstere sind auf dem Boden der Pfanne befestigt und bilden die unverrückbare Unterlage, auf welcher letztere beim Arbeiten des Apparates schleifen, da sie mit dem Läufer fest verbunden sind. Früher waren Pfannen mit konischem Boden im Gebrauch, jetzt nur solche mit ebenem. Diese gebrauchen zwar mehr Kraft als jene, zerkleinern dafür aber besser. Im übrigen finden sich bei den verschiedenen Pfannen Unterschiede in der Anordnung und Zahl der Schuhe und Reibeisen, der Befestigung derselben an der Pfanne und dem Läufer, in der Art der Aufhängung desselben u. s. w. Als die neueste und beste Pfanne gilt die von Stevenson Fig. 162, 163, 164 und 165. Dieselbe hat ein Gewicht von 6500 Pfund und verarbeitet in jeder Charge 3500 Pfund Erzmehl. Der Läufer *g* stellt eine ringförmige Scheibe dar, an welcher 4 bis 12 — am zweckmässigsten sechs — Schuhe *i* mittelst der Schwalbenschwänze *v* befestigt sind. Sie sind 2 bis 3 Zoll dick und wiegen 500 bis 800 Pfd., der Metallboden besteht aus acht Stücken (dies). Der Läufer ist an die den Centralkonus der Pfanne umschliessende Glocke *d* (driver) mittels drei Stangen *e* (lugs) aufgehängt und durch Verschraubung mit *w* (Fig. 164) fest verbunden. Der obere Theil der Spindel trägt ein Schraubengewinde, welches mittels *a* und *b* ein Heben und Senken des Läufers gestattet. Hierdurch ist die Entfernung der reibenden Theile und damit ihr Effekt zu modificiren. Die Figuren 163 bis 165 zeigen die Anordnung und Befestigung der Schuhe im Einzelnen.

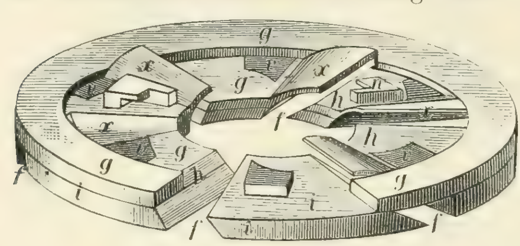


Fig. 163. Läufer mit Schuhen. Ansicht.

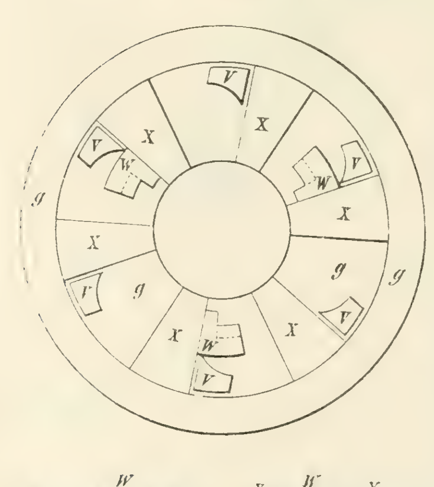


Fig. 164 u. 165. Läufer mit Schuhen. Aufsicht und Schnitt.

Manche Pfannen haben einen doppelten Boden (selten auch doppelte Seiten), um zur Beförderung der Amalgamation durch Dampfheitzung die Temperatur des Schlammes zu erhöhen; andere Konstrukteure geben der Pfanne einen Deckel und führen frischen Dampf — nicht Abdampf, der fettige Bestandtheile enthält — direkt in den Schlamm, der dann bis zum Sieden erhitzt werden kann.

Von grösster Wichtigkeit ist, dass in der Pfanne beim Arbeiten der Schlamm und das Quecksilber eine solche Bewegung erhält, dass eine innige Mischung derselben

erfolgt. Dies wird erreicht durch die Form der Schuhe x, die Oeffnungen im Läufer und pflugschaarähnlich gekrümmte Eisen n am Umfange der Pfanne (Fig. 162). Bei dieser Anordnung greift eine Strömung nach aussen Platz, die dort gebrochen und unter den Läufer zurück gelenkt wird, stark genug, damit bei der normalen Geschwindigkeit des Läufers von 60 bis 90 Touren in der Minute das Quecksilber in sehr feine Kügelchen zerschlagen wird.

Die Pfanne wird bis zur Hälfte mit geröstetem oder ungeröstetem Erzmehl beschickt, nachdem vorher bis zur Bedeckung des Läufers Wasser eingefüllt worden ist. Nach vierstündigem Mahlen ist die Charge in einen teigigen Schlamm verwandelt; dann erst fügt man in einer oder mehreren Portionen 5 bis 25 im Mittel 10 Proc. vom Silbergehalt des Erzes an Quecksilber hinzu. Der Läufer wird jetzt um etwa einen halben Zoll gehoben, um das Quecksilber vor zu feiner Vertheilung durch Reiben zu bewahren. Man behandelt die Charge in der Pfanne nach dem Zusatze des Quecksilbers ökonomisch noch 4 bis 5 Stunden; durch Verlängern des Processes ist nicht viel zu gewinnen. Versuche haben gezeigt, dass am Ende der ersten Stunde 75 Proc. am Ende der vierten Stunde 81 Proc. des Silbers amalgamirt waren. Bei diesem Process werden vielerlei „Chemikalien“ zugesetzt, theils zu Anfang mit dem Erz, um dessen Zersetzung zu befördern, theils mit dem Quecksilber, um dasselbe blank zu halten. Die gebräuchlichsten sind Salz und Kupfervitriol. Im Uebrigen waltet die grösste Regellosigkeit ob. Früher wandte man als Geheimmittel Salbeithee, Tabaksaft und noch unappetitlichere Dinge an; gegenwärtig Natronamalgam, Soda, Salpeter, Kalk, Cyankalium, Schwefelsäure, bei Tellurerzen Quecksilbernitrat u. a. m. — Die zersetzende Wirkung der Chemikalien auf die Verbindungen des Silbers ist vom Patioprocesse her bekannt (vrgl. Seite 510). Je mehr „widerspenstiges“ Erz vorhanden ist, desto bessere Dienste leisten sie; aber sie müssen planmässig gebraucht werden. Egleston theilt mit, dass beim Verarbeiten der Erze der „Consolidated Virginia Mill“ unter Anwendung von Reagentien (6 Pfund Kochsalz auf die Tonne Erz zu Anfang und 3 Pfund Kupfervitriol 20 Minuten später) 96 bis 98 Proc. des Silbergehaltes ausgebracht wurden; ohne dieselben hingegen nur 80 bis 85 Proc. Im Allgemeinen werden beim Washoe-Process 70 bis 80 Proc. des Silbers ausgebracht; beim Rees-River-Process ist die Ausbeute meist höher und steigt bis zu 97 Proc.

Der Bildung von Quecksilbersalzen wird durch metallisches Eisen entgegengewirkt. Der Verschleiss des Pochwerks liefert hierzu 2 bis 3 Pfund auf die Tonne Erz, der der Pfanne 7 bis 10 Pfund. Da geröstete Erze aber häufig 19 bis 23 Pfund auf die Tonne nöthig haben, so wird die Differenz in Form von Eisendrehspähnen zugesetzt und damit der Korrosion der Pfanne vorgebeugt. Aus den Kupfersalzen wird Kupfer durch Eisen niedergeschlagen und in das Amalgam aufgenommen. Es unterstützt dann die Wirkung des Quecksilbers, indem es Silbersalze zersetzt.

d. Sammeln des Amalgams und Hülfsapparate. Gegen Schluss der Operation wird der Schlamm in der Pfanne durch Wasser verdünnt und die Geschwindigkeit des Läufers auf 40 Touren in der Minute ermässigt. Dann zieht man das Amalgam durch einen eisernen Hahn

bei *s* im Boden in ein eisernes Gefäss ab und entleert die Pfanne in das zugehörende Setzfass (settler). Die Werke haben bis zu 40 Pfannen und meist arbeiten je zwei auf ein Setzfass. Etwas Quecksilber bleibt in der Pfanne zurück; von dem abfliessenden werden neun Zehntel direkt und ein Zehntel im Setzfass gefangen. Dieses ist ein der Pfanne ähnliches Gefäss von 8 bis 9 Fuss Weite, mit gusseisernem Boden. Die Seitenwände sind von Holz oder Eisenblech. In der Mitte befindet sich eine Triebwelle mit vier Armen, an deren jedem zwei verschiebbare Schuhe von Holz hängen. Nach weiterer Verdünnung der Trübe wird das Triebwerk in Bewegung gesetzt. Das Wasser fliesst durch die in verschiedener Höhe angebrachten Spundlöcher ab; das Amalgam aber sammelt sich allmählig an der tiefsten Stelle des Bodens, wo es ausgeschöpft oder abgelassen wird.

Die Rückstände (tailings) aus dem Setzfass gehen auf den grossen Werken in ein ähnliches Rührfass (agitator) über, welches den Zweck hat, die Trübe in gleichmässigem Strome den Aufbereitungsmaschinen zuzuführen: zunächst den Frue Vanners — Stossherden mit endloser Planne aus Gummi — und von da, nach Passiren eines Wasserseparators, um die Schlämme (pan slimes) von den feinen Sanden zu trennen, den Rundherden. Hier gewinnt man die unzersetzten Erztheilchen als Schlieche, welche meist den Röst- und Laugprocessen überwiesen werden.

Die tailings von ungerösteten Erzen enthalten noch viel Silber, selten unter 450 g auf die Tonne. Auf der Consolidated Virginia Mill leitet man sie durch 1100 Fuss lange mit Filzplachen belegte Gerinne (blanket sluices), von denen die hängen gebliebenen Erz- und Amalgamtheilchen zeitweise abgewaschen werden; auf anderen Werken z. B. Stewart's Mill lässt man sie auch zum Auffangen der letzteren über amalgamirte Kupferplatten laufen. Auf diese Weise werden aus den Abgängen der Pfanne gegen 55 Proc. des Silbergehaltes gewonnen. In neuerer Zeit ist man darauf aus, auch die Schlämme (battery slimes und pan slimes) weiter zu verarbeiten, indem man sie getrennt auf Rundherden verwäscht. Den gesammten Abgängen sollen so bis 75 Proc. des Silbers entzogen werden.

Es geht viel Quecksilber bei dem Process verloren, ein kleiner Theil auf chemischem, bei weitem der grössere auf mechanischem Wege. Letzteres fliesst theils mit den Abwässern in äusserst feiner Vertheilung weg und wird zuweilen an tiefen Stellen in Reservoiren in 15 bis 20 Pfund schweren Mengen gefunden; theils wird es verschleudert, denn in einem Betriebe, der in 24 Stunden 250 ts Erz verarbeitet, müssen jeden Tag 30 bis 35 ts Quecksilber hierhin und dorthin bewegt werden. Im günstigsten Fall wird beim Rees-River-Processe 0,5 Pfund, beim Washoe-Processe etwa das Doppelte auf die Tonne Erz verloren; bei nachlassender Sorgfalt aber hat man Verluste von 6 bis 8 Pfund beobachtet. Da kann es nicht Wunder nehmen, wenn der Grund und Boden unter einem alten Amalgamirwerke reicher an Quecksilber befunden worden ist, wie eine Quecksilbergrube. Um die mechanischen Verluste zu verringern, befördern auf der Consolidated Virginia Mill Quecksilberpumpen das Metall in ein hochgelegenes Basin, von wo es durch Röhrensysteme den einzelnen Apparaten zugeleitet wird. Anderwärts dienen Quecksilber-

Elevatoren (Becherwerke) zu demselben Zwecke. Aus diesen läuft das Amalgam durch Rinnen einem Sammelkasten zu, um nach der Verarbeitung wieder hochgepumpt zu werden.

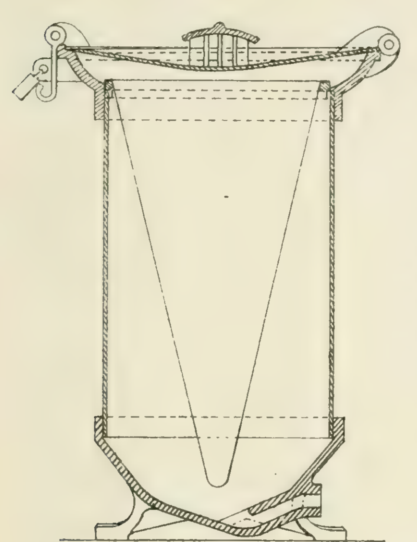


Fig. 166. Beutel zum Auspressen des Amalgams.

e. Behandlung und Destillation des Amalgams. Das gesammelte Quecksilber wird sorgfältig gewaschen und ausgepresst; wenn es sehr schmutzig ist, reinigt man es in einer Pfanne für Handbetrieb, welche mit hölzernen Schuhen versehen ist (Knox pan). Die Unreinigkeiten steigen zur Oberfläche und müssen so lange entfernt werden, bis dieselbe blank bleibt. Die Beutel zum Auspressen sind aus starkem baumwollnen Segeltuch oder aus Flanell gefertigt, halten bis zu 1200 Pfund Amalgam und werden mit einem eisernen Ring aufgehängt, wie Fig. 166 zeigt. Das Amalgam fühlt sich hart an und knistert beim Drücken wie Seide. Häufig wird es hydraulisch nachgepresst unter einem Drucke von 100 bis 125 Pfund auf den Quadratzoll. Hierdurch wird viel Heizmaterial bei der Destillation gespart.

Für die Destillation des Amalgams im Grossen haben sich Gusseisenretorten als die besten erwiesen. Cylinder von 10 bis 14 Zoll lichter Weite, 4 bis 5 Fuss Länge mit 1,5 Zoll dicken Wandungen, im Gewicht 1200 bis 1300 Pfund, sind horizontal in einem Ofen gelagert (Fig. 167 u. 168). Das Gefäss A wird von hinten

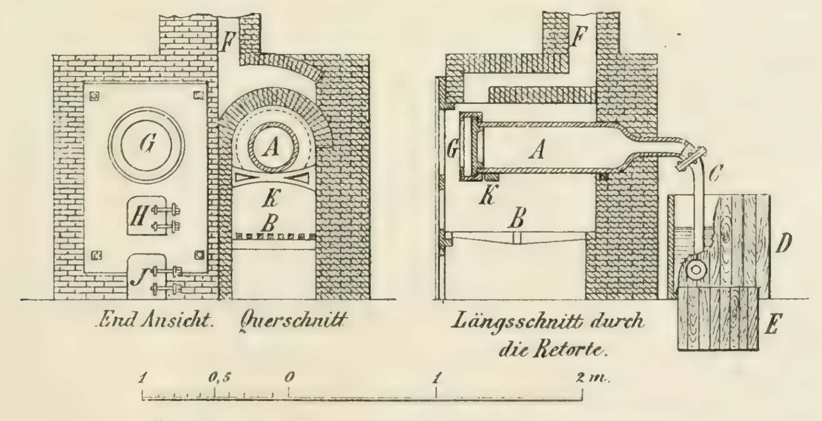


Fig. 167 u. 168. Retortenofen zum Destilliren des Amalgams.

chargirt und mit einem Deckel G geschlossen. Es werden bis zu 2000 Pfund Amalgam eingesetzt. Vorne, wo es zusammengezogen ist,

wird ein Rohr *C* angeflanscht, welches in Wasser liegt. Die Destillation dauert 5 bis 10 Stunden und verläuft zuletzt bei heller Kirschrothglut. Das in *D* kondensirte Quecksilber tropft in untergestellte Gefässe *E*. Die Retorten halten 150 bis 300 Operationen aus. Auf diese Weise treibt man das Quecksilber auf 1 bis 1,5 Proc. aus; weiter zu gehen ist gefährlich, da bei stärkerer Erhitzung leicht Retortensprünge vorkommen. Um die Evakuirung der Retorte zu unterstützen, wird da, wo das Kondensationsrohr ansetzt, Dampf eingeblasen. $^1/_4$ bis $^1/_6$ des Amalgams bleibt als Silber-Gold-Legierung in mehr oder weniger schwammiger Masse in der Retorte zurück, meist noch verunreinigt mit Blei, Kupfer und Eisen. Diese wird in Tiegeln umgeschmolzen und für die Scheideanstalt in Gusseisenformen zu „Ziegeln" (bricks) gegossen. Der Silbergehalt wechselt zwischen 999 bis 600 Theilen. Zu einer Mühle mit 60 Pochstempeln gehören 4 bis 6 Retortenöfen mit je zwei Retorten.

f. Modifikationen. Als Abarten des Washoe-Processes sind noch der sog. Combination-Process und der Boss-Process zu erwähnen. Nach dem ersten geht die Gewinnung von Schlichen (concentrates) voraus und die Abgänge (tailings) werden in der Pfanne amalgamirt; bei dem anderen ist die ganze Arbeit kontinuirlich gestaltet, indem die Pochwerkstrübe in besonderen Pfannen (grinding pans) feingemahlen wird und dann sämmtliche Amalgamirpfannen und darauf alle Setzfässer nach der Reihe durchläuft. Es hat dies den Vortheil des vereinfachten Betriebes und besonders der Ersparung von Löhnen. Jede Pfanne und jedes Setzfass kann zeitweise aus dem System ausgeschaltet werden, indem die Trübe, statt durch das Ueberfallrohr zum nächsten Apparat zu fliessen, mittelst Dampfdruck durch ein besonderes Rohr einem anderen zugeführt wird.

Die vorhergehende Koncentration von Schlichen, welche dann durch Laugprocesse, durch Verbleien oder auf andere Weise verarbeitet werden, ist in gewissen Fällen, wo eine Verarbeitung nach dem Rees-River-Process zu theuer werden würde, zweckmässig, nämlich dann, wenn die Erze an und für sich sehr kiesreich sind oder wenn sie Sulfurete enthalten (Bleiglanz, Arsenkies etc.), welche die Amalgamation beeinträchtigen.

Der Pfannenprocess passt für amerikanische Verhältnisse, er arbeitet ausserordentlich rasch und obgleich sein Ausbringen im Allgemeinen nicht höher ist, wie beim Patioprocess, ist er diesem doch weit überlegen, da die Verarbeitung der Tonne Erz (5 bis 9 Doll. = 20 bis 36 Mark) nur den vierten Theil kostet wie bei jenem.

6. Der Franke-Tina-Process. Ein ähnliches Verfahren wie die Pfannenamalgamation, welches sich auch, wie diese für die nordamerikanische Union, zu hoher Bedeutung für die südamerikanischen Silberstaaten ausgebildet hat, ist der Franke-Tina-Process. Ursprünglich wurden in hölzernen Bottichen (Tinas) mit eisernem oder kupfernem Boden gediegenes Silber und Kerate führende Erze — meist ohne Zusatz von Kochsalz — amalgamirt. Vorher wurden sie auf der chilenischen Mühle nass zerkleinert und der Schlamm wie beim Kröhnke-Process behandelt (vrgl. 520). Das Rührwerk, welches den Inhalt der Tina in Bewegung setzte, bestand

aus einer maschinell angetriebenen, unten mit zwei oder vier schmiedeeisernen Flügeln versehenen Achse. Die Amalgamation des gediegenen Silbers war in 4 bis 6 Stunden beendigt, für Kerate waren dagegen 13 bis 16 Stunden erforderlich. Ausser diesem raschen Ausbringen hatte der alte Tinaprocess vor dem Patioprocess auch einen bedeutend geringeren Quecksilberverbrauch voraus, der auf 0,3 bis 0,5 Th. auf 1 Th. Silber angegeben wird. (Annal. des Min. **1841**, T. **20**, 469.)

In dem Masse, wie mit der Teufe die geschwefelten Erze zunahmen, wuchs die Menge des durch den Tinaprocess unausbringbaren Silbers. Ein Deutscher, Franke, gestaltete deshalb das Verfahren in der Art um, dass es die Vorzüge des Pfannen- und des Cazoprocesses möglichst vereinigte. Die Erze werden jetzt vorher chlorirend geröstet und in den Bottichen mit Kochsalz, in Berührung mit Kupfer, unter Erwärmen durch Wasserdampf verarbeitet.

Statt der Flügel hat der Apparat jetzt vier breite Schuhe aus schweren Kupferplatten erhalten, welche auf dem drei Zoll dicken Kupferboden schleifen und — nach der besten Konstruktion — mit einem, etwa dem Kegel bei der Pfanne entsprechenden, glockenförmigen Ansatz der verstellbaren Achse verschraubt sind. Auch die Wandung des Bottichs ist mit gerieften Kupferplatten versehen, so dass die Zersetznng des Silberchlorides ganz auf Kosten des Kupfers vor sich geht.

In Bolivia wird das Verfahren auf den bedeutenden Gruben von Huanchaca und Guadalupe bei Potosi auf hoch schwefelhaltige, sehr unreine Erze angewandt. (Engineering, **1884**, Vol. 38, 174.) Man trennt die Erze durch Handscheidung in drei Classen: die besten mit 3 bis 6 Proc. Silber werden nach Europa verschickt, die beiden anderen Classen mit durchschnittlich 1 und 0,5 Proc. dagegen werden getrennt oder passend gattirt in Trockenpochwerken zerkleinert und das Mehl (40 M. S.) in kleinen, doppelherdigen Flammenöfen chlorirend geröstet. Die Tina wird 0,3 m hoch mit Wasser gefüllt, 130 bis 160 kg Salz auf die Tonne Erz beigegeben und die Flüssigkeit mittelst Dampf bis zum Sieden erhitzt. Dann trägt man 2,5 ts Erzrost ein, welches Quantum immer gleichbleibt; der in drei gleichen Portionen gegebene Queksilberzusatz aber wechselt nach dem Silbergehalt des Erzes von 60 bis 150 kg. Nach 8 bis 12 Stunden ist die Amalgamation beendet, wobei der Läufer 45 Umdrehungen in der Minute macht. Die Reaktionen sind die bereits mehrfach besprochenen und decken sich ganz mit denjenigen der Fässeramalgamation unter Zusatz von Kupferkugeln. Das Amalgam bleibt natürlich frei von Kupfer, da kein Eisen vorhanden ist, welches dasselbe ausfällen kann. Der Verbrauch an Quecksilber soll ein Drittel des ausgebrachten Silbers betragen.

B. Gewinnung des Silbers durch Laugprocesse.

1. Extraktion des Silbers durch Kochsalzlösung.

Diejenigen Laugprocesse, bei welchen die Umwandlung des Silbers in Chlorid auf nassem Wege bewirkt wird, verfolgen vielfach in erster Linie die Gewinnung des Kupfers und finden sich unter „Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege“ (vrgl. Seite 316 ff.) abgehandelt. Ebenso ist die Gewinnung der Edelmetalle aus Kupfer-

hüttenprodukten, bei der jene nicht in Lösung übergeführt werden, an anderem Orte beschrieben worden (vrgl. die Schwefelsäurelaugerei von Rohkupfer und Kupferstein Seite 334 ff., sowie die elektrolytische Raffination des Kupfers Seite 32 ff.).

Augustin'sches Verfahren. Die Extraktion des Silbers aus chlorirend geröstetem Kupferstein durch heisse koncentrirte Kochsalzlösung ist 1845 durch den Berggeschworenen Augustin im Mansfeld'schen erfunden worden, wo sie nach rationellerer Ausbildung der chlorirenden Röstung an Stelle der bis dahin üblichen Amalgamation (vrgl. Seite 519) trat. Beiden Processen ist die chlorirende Röstung gemeinsam; die Verluste fielen aber bei der Kochsalzlaugerei um etwa 25 Proc. geringer aus, als bei der Amalgamation, denn sie sanken von 0,063 auf 0,047 Proc. und betrugen nur noch 8,55 Proc. vom Silbergehalt (0,55 Proc.) des Raffinads.

An seinem Ursprungsorte war das Augustin'sche Verfahren nur kurze Zeit im Gebrauche. Schon 1849 wurde es durch die billigere Ziervogel'sche Methode (sulfatisirende Röstung mit Kochsalzlaugerei) ersetzt, aber es verdrängte bald in ganz Europa die Amalgamation von Kupferhüttenprodukten. Am wichtigsten ist die Kochsalzlaugerei für Schwarzkupfer geworden. Auch in Nordamerika fand der Process in Verbindung mit dem Ziervogel'schen Verfahren zur Entsilberung von Kupfersteinen Eingang. (vrgl. Seite 534).

Die Extraktion von Schwarzkupfer durch Kochsalzlauge. Das günstigste Material für die Kochsalzlaugerei hatten die reinen Mansfelder Koncentrationssteine geboten. Zu Freiberg (B. H. Z. **1852**, 439), Schmölnitz (Berg- u. Hüttem. Jahrb. d. k. k. Bergakad. Schemnitz u. Loben. Bd. **XI**), auf der Tajovaer Hütte (B. H. Z. **1855**, 64; und **1871**, 190) und an anderen Orten, wo der Process Eingang fand und auf Kupfersteine (Kupferbleisteine), Speisen und Schwarzkupfer (z. Th. aus Fahlerzen gewonnenes) angewandt wurde, waren die Bedingungen wegen des grösseren Gehaltes an Blei und Antimon wesentlich ungünstiger. Auf der Tajovaer Hütte ist der Process — nach Ausweis der Betriebsresultate — sehr vervollkommnet worden. Man hatte dort vor 1849 die Kupfersteine durch Verbleien entsilbert, 1850 bis 1853 Steine und Speisen mit heisser Kochsalzlösung extrahirt; seit 1867 laugte man das chlorirend geröstete Schwarzkupfer mit kalter Kochsalzlösung aus. Bei der Einführung der Laugung mit heisser Kochsalzlösung verringerten sich die Hüttenkosten für 100 fl. Metallwerth (1 Pfd. Silber zu 45 fl.; 1 Ctr. Kupfer zu 50 fl. gerechnet) von 22 fl. 90 kr. auf 16 fl. 21 kr. und bei der Anwendung von kalter Kochsalzlösung auf 9 fl. 64 kr. Es hatte sich nämlich ergeben, dass das Lösungsvermögen der letzteren für Chlorsilber (auch Kupfer- und Eisenchlorid) dasselbe, für Chlorblei und Chlorantimon aber bedeutend geringer ist, wie von heisser Lauge.

Man verarbeitete zu Tajova das eigene Rohkupfer mit 9 bis 15 Proc. Blei und fremde Rothkupfersorten mit 3 bis 7 Proc. Antimon. Die Zerkleinerung ist eine sehr weitgehende. Das Schwarzkupfer zerreibt man kurz vor dem Erstarren in breiartigem Zustande auf Eisenplatten mit hölzernen Hämmern. Das gröbere Korn wird vorher gepocht und dann alles gemahlen, bis es durch ein Sieb mit 1024 Maschen auf den Quadratzoll geht. Auf den oberen Herd eines doppelherdigen Röstofens werden 400 Pfd. von diesem Mehl mit 9 bis 10 Proc. Kochsalz 5 bis 7 Stunden bei Dunkelrothglut unter beständigem Krählen vorgeröstet, und während dieser Zeit 50 Pfd. Nebenprodukte in kleinen Portionen zugegeben. In der Röstpost soll der Silbergehalt 0,4 Proc. und der Bleigehalt 7 Proc. nicht übersteigen, weil bei viel Chlorblei leicht Chlorsilber eingehüllt wird. Auf dem unteren Herd erfolgt in 5 Stunden die Garröstung. Zur Zersetzung antimonsaurer Salze wird 4 Proc. Kohlenstaub in drei Partien je nach einer halben Stunde zugesetzt. Die Chlorirung des Silbers befördert man unter beständigem Krählen durch Steigerung der Hitze zuletzt bis zur hellen Rothglut, wobei die Mehle sich weich anfühlen. Es bilden sich basische Salze und Oxyde; auch verflüchtigt sich ein Theil des Antimons. Dann krählt man noch eine halbe Stunde zur Abkühlung und überlässt darauf das in Haufen aufgesetzte Röstgut eine weitere halbe Stunde der Nachchlorirung. Falls Cementkupfer entsilbert werden soll, wird es auf dem unteren Herd aufgegeben.

Wenn die Röstpost gezogen wird, hat sie um ein Drittel durch Chlorirung und Oxydation an Gewicht zugenommen. Nach der Abkühlung auf 80° R. trennt man durch Sieben 8 bis 12 Proc. Röstknoten, welche vermahlen und bei den weiteren Chargen zugegeben werden, von dem feinen Mehle. Dieses wird noch warm in eins der beiden Systeme von je 9 treppenförmig angeordneten Bottichen gefüllt, und systematisch mit kalter Kochsalzlösung (10 bis 15° R.) von

22° B. ausgelaugt, welche kontinuirlich 30 bis 36 Stunden im obersten Bottich zufliesst. Nach Beendigung des Laugens wäscht man die bis auf einen Silberrückhalt von 0,01 bis 0,05 Proc. erschöpften Mehle mit heissem Wasser aus.

Die Kochsalzlaugen enthalten ausser Chlorsilber etwas Kupfer-, Antimon- und Bleichlorid. Sie werden durch eine Sammellutte in eins der drei Fällsysteme von je 6 Bottichen vertheilt, in denen Kupfergranalien vorgelegt sind. Bei Anwendung von kalter Lauge fällt das Silber in feinen Krystallen aus und hat nach dem Waschen und Feinbrennen in Graphittiegeln einen Feingehalt von 982 Tausendtheilen. Die Chlornatriumlösung wird regenerirt, indem man sie durch Eisen entkupfert. Das Cementkupfer geht zur chlorirenden Röstung, da es noch Silber enthält; doch soll dessen Betrag beim Gebrauch von kalter Lauge nur halb so gross sein, als bei Anwendung von warmer Lauge.

Fällung von Silber (und Gold) nach Claudet's Verfahren. Die Abbrände der spanischen Schwefelkiese, welche nach England, Deutschland, Belgien, Frankreich zur Schwefelsäuregewinnung exportirt werden, enthalten neben Kupfer etwas Silber und Gold (im Durchschnitt Cu 1,5 Proc.; Ag 0,0013 Proc.; Au 0,000009 Proc.). Man unterwirft sie nach dem Longmaid-Henderson-schen Verfahren einer chlorirenden Röstung (vrgl. Seite 329), welche hauptsächlich die Gewinnung des Kupfers zum Ziele hat, dessen Wert sich zu dem der Edelmetalle etwa wie 7 zu 1 verhält. Die Lauge löst wegen ihres Gehaltes an Chloriden und Sulfaten auch das Chlorsilber und den grössten Theil des geringen Goldgehaltes. — In gleicher Weise werden auch die armen Kupfererze, z. B. in Oker aus Harz, zu Fahlun in Schweden und an anderen Orten verarbeitet.

Der geringe Gehalt an Silber und Gold in den Laugen des Henderson'schen Processes ging lange Zeit fast verloren, weil es an geeigneten Mitteln zu seiner Gewinnung gebrach. Erst seit 1870 begann man nach Claudet's Verfahren — Engl. Pat. 282 — die Edelmetalle regelmässig zu gewinnen (D. Bd. **198**; Bd. **215**. B. H. Z. **1871** u. **1875**) und gegenwärtig ist dasselbe ein intergrirender Theil bei der Verarbeitung der spanischen Schwefelkiese geworden, der die Rentabilität erhöht. Die Edelmetalle werden durch dies Verfahren recht befriedigend (Silber bis 95 Proc.) ausgebracht.

Zu den ersten geklärten Laugen des Henderson'schen Processes, welche noch das Kupfer und alle Salze enthalten, setzt man unter Umrühren soviel von einer verdünnten Lösung von Jodkalium (bezw. Varecsoda), wie nach der Erfahrung zur völligen Abscheidung von Silber und Gold hinreicht. Das Absetzen des Niederschlages erfordert 48 Stunden, wird aber in Oker um die Hälfte beschleunigt durch nachträglichen Zusatz einer Lösung von Leim und Gerbsäure, welche aus 30 bis 40 Litern einer Abkochung von Eichenrinde in Wasser und 600 gr Leim in 10 l Wasser besteht. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit abgelassen oder abgehebert und geht zur Kupferfällung. Den von einigen Wochen gesammelten Niederschlag wäscht man 7 bis 8 mal mit saurem Wasser zur Entfernung der Kupfersalze aus. Er enthält dann ausser den Jodiden der Edelmetalle beträchtliche Mengen von Bleisulfat und Bleichlorid, sowie etwas Kupferjodür. Die Jodverbindungen werden darauf unter Zusatz von Salzsäure durch Zink reducirt. Hierbei entsteht einerseits eine Lösung von Zinkjodid, welche wieder zur Fällung verwendet wird, und andererseits bleibt ein Schlamm, grösstentheils aus Bleisulfat bestehend, mit 5 bis 6 Proc. Silber und 0,04 bis 0,05 Proc. Gold zur weiteren Verarbeitung.

Verfahren der Silberfällung von Gibb. Der Erfinder bezweckt ein billigeres Fällungsmittel anzuwenden als die theuere Jodverbindung, von der beim Claudet'schen Process ziemlich viel bei jeder Fällung verloren geht. Er schlägt eine partielle Fällung der Laugen mit Schwefelwasserstoff vor, der aus Sodarückständen erzeugt wird. Wenn etwa 6 Proc. von dem Kupfergehalt der Lauge gefällt werden, findet sich hierin der grösste Theil des Silbers. Nach dem Rösten der gepressten Sulfide laugt man das Silber mit Chlornatriumlösung aus und fällt, da diese Lösung noch kupferhaltig ist, sämmtliche Metalle mit Kalkmilch. Aus dem Niederschlag wird das Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Der Rückstand enthält nach dem Auswaschen neben 9 Proc. Silber als Chlorid, Kalk und viel Bleisulfat. Das aus der ursprünglichen Lösung durch Eisen gefällte Kupfer enthält noch etwa 0,01 Proc. Silber. (Ztschr. f. d. Berg.-, H.- u. Salw. **1863**. B. 95 ff.).

2. Die sulfatisirende Röstung von Ziervogel mit Wasserlaugerei.

Das Ziervogel'sche Verfahren im Mansfeld'schen. Das 1849 im Mansfeld'schen eingeführte Verfahren hat sich bis auf die Gegenwart erhalten. Nur die elektrolytische Reinigung des Kupfers, welche dort seit mehreren Jahren Eingang gefunden hat, könnte berufen sein, es allmählich zu ersetzen (vrgl. Seite 294 und 315). Von der Entsilberung des Kupfersteins nach Ziervogels Verfahren sagt der Geheimrath Leuschner (der Generaldirektor der Mansfelder Gewerkschaft): „Dieser Process gehört offenbar zu den penibelsten, welche überhaupt im Bereich der Hüttentechnik vorkommen, und ist nur bei reinen Steinen anwendbar, wie sie (z. B.) aus den Mansfeld'schen Minern in einem bestimmten procentualen Verhältniss von Eisen und Kupfer und ohne Gegenwart der schädlichen Antimon- und Arsenverbindungen erzeugt werden können." (Ztschr. f. d. Berg-, H.- u. Salw. **1869**, B 166.)

Vor 1858 bestand ein Theil des Röstgutes aus Rohstein (mit 58 Proc. Kupfer und ca. 5 bis 6 Proc. Eisen); seit dieser Zeit bis zum Jahre 1874 hatte man nur Spurstein mit 64 bis 65 Proc. Kupfergehalt angewendet und die entsilberten Rückstände auf Schwarzkupfer verschmolzen; von da ab hielt man es für vortheilhafter, den Stein auf 74 bis 75 Proc. anzureichern und die Rückstände direkt auf Kupferraffinad zu verarbeiten. Die Spursteine zeigen folgende sehr konstante Zusammensetzung:

(April 1881) Spurstein von	Kupferkammerhütte	Eckardthütte
Cu	73,320 Proc.	74,512 Proc.
Ag	0,427 „	0,429 „
Pb	0,816 „	0,557 „
Fe	2,590 „	2,870 „
Ni	0,536 „	0,304 „
Co	0,178 „	0,187 „
Zn	1,378 „	0,514 „
Mn	0,011 „	0,010 „
S	ca. 20 „	ca. 20 „

Mit dem Abnehmen des Eisengehaltes und entsprechendem Zunehmen des Kupfergehaltes erfolgt die Röstung zwar schwieriger, aber dieser Nachtheil wird durch die grössere Koncentration des Silbergehaltes und die kleinere zu bewältigende Masse aufgewogen. Trotzdem sind gegenwärtig über 20 000 ts im Jahre zu verarbeiten.

a. Zerkleinerung. Damit der Röstprocess vollkommen vor sich gehen kann, muss der Spurstein zu feinem, sehr gleichmässigem Mehle zerkleinert werden. Bis 1857 geschah dies theils durch Pochwerke, theils durch Mühlen; von da ab, nachdem sämmtlicher Stein granulirt wurde, nur durch letztere, bis im Jahre 1875 ein hierfür viel zweckdienlicheres Werkzeug eingeführt wurde, die Kugelmühle, mit einer Leistungsfähigkeit von 20 ts den Tag. Die Siebe haben 33 Löcher auf den Längenzoll; eine grössere Feinheit der Mehle hat sich als unnöthig erwiesen. Die Spursteinmehle werden in Lieferungen von 50 ts für die einzelnen Röstposten abgetheilt und von jeder im Laboratorium zu Eisleben der Silber- und Kupfergehalt ermittelt.

b. Röstöfen. Bis 1871 arbeitete man vorwiegend mit zweiherdigen Röstöfen mit Tagesleistungen von 4 ts; von da ab sind dreiherdige Röstöfen in Betrieb genommen mit Tagesleistungen von 7 ts. Neuerdings wird die Vorröstung in Oefen mit vier Herden übereinander ohne besondere Feuerung (Tagesleistung 10 ts) vorgenommen. Die erforderliche Hitze entwickelt der verbrennende Schwefel. Das Krählen wird durch Maschinenarbeit besorgt. Zur Gutröstung dienen Flammöfen mit zwei terrassenförmig neben einander liegenden Herden. Seit 1869 ist über die Fortschritte des Verfahrens nichts mehr veröffentlicht worden, auch wird die Entsilberungsanstalt für Besucher streng geschlossen gehalten, so dass man einzig auf die älteren Publikationen von Steinbeck und Leuschner angewiesen ist.

Von drei übereinander liegenden flachgewölbten Herden steht der untere direkt mit der Feuerung in Verbindung; die beiden oberen sind Muffelöfen, welche mit dem unteren und unter einander nur durch je einen mit einer Eisenplatte verdeckten Kanal in Verbindung stehen, von dem das Röstgut von dem höher liegenden Herd auf den tieferliegenden gelangt. Dimensionen und Gestalt der Herde sind bei allen gleich: Länge 10 ½ Fuss, Höhe 1 ½ Fuss; die Herdfläche enthält 75, der Rost 12 ½ Quadratfuss. Zuoberst liegen Flugstaubkammern, in welche die Füchse aller Herde einmünden. Eine halbkreisförmige Arbeitsöffnung für jeden Herd liegt

abwechselnd auf verschiedenen Seiten des Ofens. In dieselbe ist eine Walze einzulegen als Stützpunkt für das Gezähe beim Krählen.

c. Die Röstoperationen. Die Röstung erfolgt in der Weise, dass sich zuerst Eisen-, dann Kupfer-, zuletzt Silbervitriol bildet, welche sich in umgekehrter Reihenfolge wieder zersetzen. Vor Beginn der Zersetzung des Silbervitriols bricht man die Röstung ab, um diesen allein mit Wasser auszulaugen. Die Bildung und Zersetzung der Sulfate geschieht natürlich nicht streng nach einander, sondern greift ineinander über. Die Röstung betrug für die zweiherdigen Oefen etwa elf Stunden, nämlich für jeden Herd die Hälfte; bei den dreiherdigen erfordert sie ungefähr ebensoviel Zeit, oder auf jeden Herd $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ Stunden.

Jede Post der Beschickung bestehend aus 500 Pfund Spursteinmehl, 70 Pfund reichen Rückständen, 25 Pfund ausgelaugten Knoten, 4 Pfund Ofensohle und 7 Pfund Silberkrätze wird auf dem oberen Herd ausgebreitet. Die eigentliche Röstarbeit, worin sich an jedem oberen Herd zwei Mann ablösen, beginnt mit der Vorröstperiode, wenn die Feuchtigkeit aus den Laugrückständen völlig ausgetrieben ist, und besteht für den oberen Herd hauptsächlich im Durchkrählen, Zerkleinern der Klütten und zeitweisem Wenden der Röstpost, wobei die auf der Fuchsseite liegende Hälfte mit der entgegengesetzten den Platz wechselt, um möglichst gleichen Einwirkungen ausgesetzt zu sein. Auf dem oberen Herd geräth die $2^1/_2$ Zoll hohe Lage von Spurmehl durch die chemischen Reaktionen der Vitriolbildung ins Glühen und schwillt dabei auf 3 bis 4 Zoll Höhe an. Auf dem zweiten Herd wird in der Oxydationsperiode zur Erhöhung der Temperatur und um die verstärkte Zersetzung der Vitriole einzuleiten ca. 20 Pfund klare Braunkohle eingemengt. Auf dem unteren Herd leiten drei Arbeiter den wichtigsten Theil des Processes, die Ueberführung des gesammten Silbergehaltes in Silbervitriol, neben vollständiger Zersetzung der übrigen Vitriole. Zunächst wird unter Krählen die Röstung in der grösseren Hitze des unteren Herdes fortgesetzt, wobei die Registerklappe unter der Feuerung geschlossen ist, bis die Lauge einer Probe durch rein blaue Farbe die vollendete Zersetzung des Eisensulfates und durch einen Niederschlag von Chlorsilber bei Zusatz von Kochsalz den Beginn der Silbersulfatbildung anzeigt. Darauf wird in der Feuerungs- oder Gutröstperiode durch stärkeres Heizen die Dunkelrothglut allmählich unter beständigem Krählen bis zur Hellrothglut gesteigert. Mit der hierbei stattfindenden Zersetzung des Kupfervitriols ist die Bildung des Silbervitriols verbunden. Da die an der Feuerbrücke liegende Hälfte der Röstmasse die Gare früher erreicht als die andere an der Fuchsseite, erfolgt ein Wenden, wenn eine Probe von ersterer durch die schwachblaue Farbe ihrer Lauge die Nähe der „Gutröstung“ anzeigt. Bei Beendigung des Processes wird das Feuer ganz abgestellt, die Röstmasse an der Arbeitsthür zusammengekrückt, in eiserne Karren gesiebt und zur Extraktion gefahren. Die auf dem Siebe zurückbleibenden harten Knoten bestehen aus zusammengesinterten ungerösteten Schwefelmetallen; sie werden nach dem Auslaugen wieder mitgeröstet.

d. Chemische Vorgänge. Die chemische Seite dieses Röstprocesses hat Dr. Steinbeck einer eingehenden analytischen Untersuchung unterzogen. In der Vorröstperiode bei 300—400° C. findet eine starke Röstung der Schwefelungen unter Bildung von schwefeliger Säure und von Vitriolen statt. Nach zwei Stunden sind nur noch 37 Proc. des ursprünglich an Metalle gebundenen Schwefels ungeröstet vorhanden; 43 Proc. sind verflüchtigt und 19 Proc. gehören Sulfaten an. In der Oxydationsperiode bei 300 bis 400° C. geht diese Wirkung weiter; dabei wird ein Theil der Sulfate zersetzt. In der Gutröstperiode bei 500 bis 600° C. vollendet sich die Abröstung des Schwefels, sowie die Zersetzung der basischen und neutralen Sulfate, und die Bildung des Silbersulfates findet statt. Die Vertheilung des Schwefels am Ende der drei Perioden ist folgende, wenn der Schwefel gleich 100 gesetzt wird:

	In lösl. neutr. Sulfaten.	In unlösl. bas. Sulfaten u. Bleisulfat.	In ungerösteten Schwefelmetallen.	Verflüchtigt als SO_2 u. SO_3.
Ende der Vorröstperiode	30	17	5	48
„ „ Oxydationsperiode	20	19	1,6	59
„ „ Gutröstperiode	6,5	1,9	0.15	91

Die Zersetzung des Eisensulfates beginnt schon in der Vorröstperiode und ist bei Anfang der Gutröstperiode beendet; das Kupfersulfat fängt erst mit der Oxydationsperiode an sich zu zersetzen, an deren Ende die ersten Spuren von Silbersulfat auftreten. Die Zersetzung des Kupfersulfates zieht sich bis zum Schluss hin, wo noch reichlich 0,25 Proc. Kupfer als Sulfat vorhanden ist. Die Sulfate von Zink, Nickel und Kobalt stehen in ihrer Feuerbeständigkeit zwischen denen von Kupfer

und Silber; Mangansulfat übertrifft dieses. Die ersteren werden deshalb nur theilweise, letzteres gar nicht zerstört. In der Vorröstperiode tritt bis zu 25 Proc. des Kupfers als Oxydul auf, dies vollständig zu zerstören ist eine der Hauptaufgaben der Oxydationsperiode, da es während der Auslaugung (noch in den Mehlen) Silber durch Reduktion seiner Salze metallisch ausscheidet. Damit es sich in späteren Phasen des Processes nicht von neuem bildet, werden reducirende Feuergase sorgfältig vom Herde ferngehalten.

Das Zusammensintern rührt von der Zersetzung der Vitriole zu basisch schwefelsauren Salzen her, woran hauptsächlich die Eisensalze Theil haben. Nachdem man von ursprünglich 9 auf etwa 2 Proc. Eisen in der Beschickung heruntergegangen ist, hat das Sintern sehr abgenommen. Ganz ohne Eisen kommt man aber nicht durch, weil der Schwefel des Halbschwefelkupfers schwer abröstet und zur Sulfatbildung des Kupfers nicht ausreicht, welche durch die Schwefelsäure des leichter röstenden Eisens unterstützt wird.

In der Gutröstperiode spielt das Kupfersulfat dem Silbersulfat gegenüber eine ähnliche Rolle. Wenn Schwefelsilber an der Luft röstet, entsteht kein Silbersulfat, wohl aber, wie Plattner nachgewiesen hat, wenn es in einer Atmosphäre von Schwefelsäure röstet. Diese Bedingungen sind in der Gutröstperiode bei der Zersetzung des Kupfervitriols erfüllt. Es geht daraus aber auch hervor, da die Zersetzung des Silbersulfates nicht viel höher als die des Kupfersulfates liegt, dass die Temperatur genau getroffen und die Röstung vor Beendigung der Zersetzung des Kupfersulfates abgebrochen werden muss, um das Silbersulfat zu erhalten.

Zur Heizung wurde früher nur Wellholz, später zu Anfang der Feuerperiode auch Steinkohle verwendet. — Der Flugstaub der Füchse und Kammern enthält 0,78 bezw. 0,38 Proc. grösstentheils metallisches Silber. Es findet nämlich eine Verdampfung von Silberoxyd statt, welche nach Plattner dann besonders erfolgt, wenn bei oxydirender Röstung andere flüchtige Metalloxyde zugegen sind. In wenig niedrigerer Temperatur zerlegt sich das flüchtige Silberoxyd wieder in seine Bestandtheile. Diese Silberverflüchtigungen belaufen sich auf etwa 7 Proc. des Silbergehaltes, gegen 88 Proc. werden als Silbervitriol ausgelaugt und gegen 4.5 Proc. bleibt in den Rückständen. Ein Theil hiervon wird bei langsamer Erkaltung des kupferreichen Koncentrationssteines metallisch (wie auch Kupfer) ausgeschieden und entzieht sich der Sulfatisirung. Das Kupferraffinat enthält im grossen Durchschnitt noch 0.025 Proc. Silber (vrgl. Seite 306 u. 530). — Die Röstkosten giebt Leuschner 1869 für einen dreiherdigen Ofen zu 38 Thlr. für 100 Ctr. Stein (ca. 23 Mark auf die Tonne) an.

e. Die systematische Auslaugung mit kaltem und heissem Wasser erfolgt in grossen Fässern, welche 7,5 cm vom Boden einen zweiten Boden aus Weidengeflecht und darauf Rahmen mit Leinewand haben. Die Lauge wird über Kupfergranalien geleitet, auf die sich das Silber staubförmig niederschlägt. Zur Extraktion der Kupfertheilchen wird das Cementsilber mit frischer Silberlauge in Berührung gebracht, dann mit saurem Wasser ausgewaschen, zu Kuchen gepresst und in Tiegeln fein gebrannt (vrgl. Seite 504). Das Brandsilber hat einen Feingehalt von 982 Tausendtheilen. Jede ausgelaugte Mehlpost wird auf ihren Rückhalt an Silber untersucht und wenn derselbe 0,023 Proc. übersteigt in besonderen Oefen aufs neue geröstet. Die genügend ausgelaugten Rückstände gehen zur Raffination.

Der Ziervogel'sche und Augustin'sche Process in Nordamerika. Auf den „Boston and Colorado Smelting Works" bei Argo in Colorado unterwirft man einen Stein, der 25 bis 30 Proc. Kupfer, 2 bis 3 Proc. Silber, 0,06 bis 0,09 Proc. Gold und ausser Eisen und Schwefel etwas Blei, Zink und Antimon enthält, dem Ziervogel'schen Verfahren. Das Ziel der Röstung ist dasselbe wie im Mansfeld'schen: Silbersulfat zu bilden, das Eisensulfat ganz und das Kupfersulfat möglichst vollständig zu zerstören; es mögen deshalb nur einige abweichende Momente hervorgehoben werden.

Das mässig zerkleinerte Erz (twelve-to-the-inch screen) wird auf drei Herden 24 Stunden lang vorgeröstet. Jeder Herd hält eine Tonne; der erste ist dunkel, der zweite hat Braun-, der dritte Kirschrothglut. Alle 8 Stunden wird eine Tonne gezogen. Das abgeröstete Gut enthält noch ca. 5 Proc. Schwefel, theils als Sulfuret, theils als Sulfat. Es wird mit etwas Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten auf einer Kugelmühle so fein gemahlen, dass es durch ein Sieb mit 60 Maschen auf den Längenzoll geht. Die Röstung auf Silbersulfat erfolgt in Chargen von 1600 Pfund in zwei Feinröstöfen. Diese haben vier gemeinsame kleine Staubkammern und jeder nur einen Herd von $11^1/_2$ Fuss Weite, $10^1/_2$ Fuss Breite und $3^1/_2$ Fuss Höhe. Nach drei Stunden hat die Hitze ihr Maximum erreicht: das

Röstgut ist trocken geworden und klebt nicht mehr am Krähleisen. Man bricht nun die zusammengebackenen Schollen um, setzt die Charge in einen Haufen auf und wendet sie zweimal von einer Seite des Herdes zur anderen. Dabei werden die Schollen völlig zerkleinert. Nach vier Stunden im Ganzen ist die Röstung beendet. Die letzte Stunde werden mehrfach Proben gemacht, indem man ein kleines Quantum Röstmehl in kaltes Wasser wirft und dieses zum Sieden erhitzt. Bei den ersten Proben, so lange Kupferoxydul vorhanden ist, wird Silbersulfat sofort zu metallischen Flittern reducirt, welche in der Flüssigkeit glitzern und funkeln. Gegen Ende der vierten Stunde ist kein Kupferoxydul mehr vorhanden und nur wenig Kupfersulfat, welches der Flüssigkeit einen lichtblauen Schein giebt.

Nachdem Silber- und Kupfersulfat ausgelaugt sind, enthalten die Rückstände (22 ts die Woche) noch alles Gold und ausserdem noch 0,12 Proc. Silber.

Sie werden eine Woche im Monat mit Tellur haltenden kieselsäurereichen Kupfer-Golderzen im Flammofen auf einen reichen Stein (white Metal) mit 60 Proc. Kupfer, 30 Proc. Schwefel, 0,17 Proc. Gold und 0,40 Proc. Silber verschmolzen. Die Röstung dieses weissen Steins während 10 Stunden ist darauf gerichtet von 4 ts etwa 600 Pfund goldreiches Schwarzkupfer (bottoms) und einen Reichstein (pimple metal) mit 75 Proc. Kupfer, 0,006 Proc. Gold und 0,37 Proc. Silber zu erhalten. Der Reichstein wird etwa 5 Stunden in derselben Weise abgeröstet, wobei ein neuer goldreicher Bottom und ein zweites Pimple Metal mit 80 Proc. Kupfer, 0,34 Proc. Silber, aber nur 0,0008 Proc. Gold und fast frei von Eisen fällt. Dieser letztere Reichstein wird nochmals nach Ziervogels Methode auf Silbersulfat abgeröstet, die Rückstände aber mit 0,07 Proc. Silber in denselben Oefen nach dem Augustinschen Verfahren mit Kochsalz behandelt.

Von den Laugrückständen der sulfatisirenden Röstung chargirt man eine Tonne in feuchtem Zustande und stocht sie durch zwei Stunden langsam heiss. Es wird dann ein Zusatz von 20 Pfund Chlornatrium gegeben und während 15 Minuten lebhaft gekrählt, wobei sich vornehmlich Silberchlorid, daneben aber auch Kupfer- und Eisenchlorid bilden. Die Auslaugung erfolgt mit Kochsalzlösung und die Fällung von Silber und Kupfer wie gewöhnlich mit Kupfer und Eisen. Das von der Lauge aufgenommene Eisenchlorid wird durch Kochen als Oxydhydrat abgeschieden. Die Lauge ist unter Zusatz von Kochsalz unbegrenzt lange im Gebrauch.

Die Bottoms werden granulirt und das Edelmetall durch Schwefelsäurelaugerei gewonnen (vrgl. Seite 336).

3. Extraktion von Silber (und Gold) mit Hyposulfitlösung.

a. Verschiedene Laugflüssigkeiten. Dieses Verfahren ist gegenwärtig anwendbar auf arme und reiche, reine und unreine, geröstete und ungeröstete Erze. Bis vor kurzem fand es eine Schranke, wenn das Erz etwas viel Blei enthielt, weil dieses mit in Lösung ging; auch mussten die Erze vor der Laugung einer sorgfältigen chlorirenden Röstung unterworfen werden. Ursprünglich diente das von Percy und Hauch empfohlene und von Patera in Joachimsthal zuerst angewandte unterschwefligsaure Natron (Natriumhyposulfit) als Extraktionsmittel; später wurde auf den Vorschlag von Kiss das entsprechende Kalksalz benutzt, wenn die Erze goldhaltig waren, weil das Calciumhyposulfit das Gold besser auflöse.

Russel hat in der ersten Hälfte der achtziger Jahre über die Wirkungsweise der Hyposulfite erst rechtes Licht verbreitet, und seinen Entdeckungen verdankt der Process seine vielseitige Anwendbarkeit. Russel fand, dass auch Natriumhyposulfit Gold auflöse und Schwefelgold (sowie arsensaures Silber und zum Theil antimonsaures Silber) nicht aber Schwefelsilber zersetze, dass aber die Doppelverbindung Natrium-Kupferhyposulfit (Russels Extrasolution) mit Leichtigkeit Silber löst und alle Silberverbindungen zersetzt; ferner dass das Blei aus der Hyposulfitlösung durch Soda vollkommen als Bleicarbonat gefällt werden könne, ohne Silber und Kupfer mit niederzuschlagen. Da auch Calciumcarbonat in Extrasolution unlöslich ist, kann Calcium-Kupferhyposulfit bei bleihaltigen Erzen nicht angewandt werden.

Die Extrasolution wird nicht für sich allein angewandt, da sie auf Chlorsilber weniger energisch wirkt wie das einfache Natronsalz; erfahrungsmässig gewinnt man vielmehr die besten Resultate, wenn zuerst mit Wasser, dann mit Natriumhyposulfit und schliesslich mit Extrasolution ausgelaugt wird. Da überdies die Vorbereitung der Erze und die Behandlung der ausgelaugten Edelmetalle nicht wesentlich von einander abweichen, mögen der Patera- und der Russelprocess zusammen beschrieben werden.

b. Vorbereitung der Erze. Im Westen von Nordamerika, wo das Verfahren am meisten in Anwendung steht, wird das (eventuell vorgebrochene) Erz fast ausschliesslich durch Pochwerke zerkleinert, während sich Feinwalzwerke und noch mehr Kugelmühlen weit besser für diesen Zweck eignen würden.

Eine zu weit gehende Zerkleinerung ist zu vermeiden. Je feiner das Erzmehl, desto langwieriger gestaltet sich das Laugen. Der Grad der Zerkleinerung hängt davon ab, wie fein das Erz in der Gangart vertheilt ist, und muss auf die Möglichkeit einer vollkommenen Chlorirung Rücksicht nehmen. Empirisch ist man allmählich dazu gekommen, sich in den Grenzen eines 10 bis 30 Maschensiebes (10 bis 30 Maschen auf den Zoll also 100 bis 900 auf den Quadratzoll) zu halten.

Das zerkleinerte Erz wird zur Entfernung der Grubenfeuchtigkeit getrocknet und dann geröstet.

Auf der Bertrand-Grube in Nevada, deren bis in's Einzelne bekannt gewordener Betrieb den folgenden Ausführungen zum Theil zu Grunde liegt, verarbeitet man ein Erz — im Werth von 50 Doll. (ca. 210 Mark) die Tonne — von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	50,25	Calcium	4,92
Eisen	8,06	Magnesium	2,40
Zink	7,62	Schwefel	0,96
Blei	4,64	Kohlensäure	8,30
Arsen	0,73	Wasser	3,80
Antimon	1,35	Sauerstoff (u. Verlust)	6,80
Silber	0,17		100,00

Ausserdem enthält dasselbe Spuren von Aluminium, Wismuth, Kupfer, Kalium und Natrium.

Das Trocknen des Erzes wird in drehbaren eisernen Cylindern von 20 Fuss Länge und 3 bis 4 Fuss Weite an den Enden vorgenommen. Meist haben sie ihre eigene Feuerung; oft aber liegen sie vor den Röstapparaten, als welche dann Brücknercylinder dienen, deren Abhitze sie ausnutzen. Man setzte zur Chlorirung des obigen Erzes im Anfang 5 Proc. Kochsalz und 2 Proc. Eisenkies zu, hat aber gefunden, dass der letztere ganz zu entbehren ist, und dass 3 Proc. von ersterem genügen, welches am zweckmässigsten im Trockencylinder untergemischt wird.

Die Röstung dauert 8 bis 11 Stunden, das Nachchloriren in Behältern unter den Röstöfen 9 Stunden. Darnach kommt das Röstgut auf den Kühlboden und geht von hier zum Laugen.

c. Das Laugeverfahren. Grosse Fässer laugen besser wie kleine. Auf der Bertrand-Grube sind 24 Laugfässer von 6 Fuss Durchmesser und 3 Fuss Tiefe (Fig 169) in Benutzung; in Unterkalifornien und Mexiko geht man aber bis zu 15 Fuss Durchmesser und 6,5 Fuss Tiefe. Solche Laugfässer fassen 40 bis 50 ts Erz. Etwa 1 Zoll über dem Boden befindet sich auf Hölzer gelagert ein falscher Boden aus Latten, der mit Segeltuch bedeckt wird. Eine zweckmässige Befestigung des letzteren erreicht man, wenn der Lattenboden rundum $1^1/_2$ Zoll von den Seiten absteht; darum wird ein Ring gelegt, der noch $^1/_2$ Zoll Platz lässt für die Enden des Tuches, welche mit einem hänfenen Strick eingeklemmt werden.

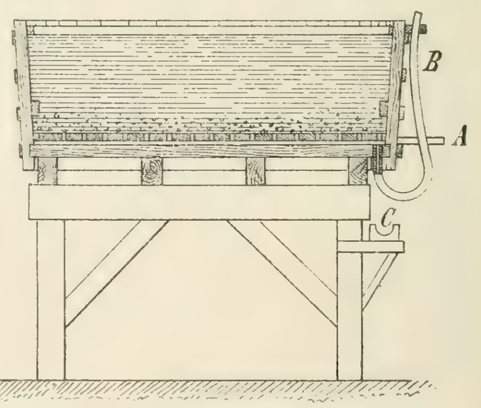


Fig. 169. Laugfass. Querschnitt.

Die Fässer werden bis 2 oder 3 Zoll unter den Rand mit Erz gefüllt, welches nun während der ganzen Laugung nicht gestört werden darf. Durch den Boden (oder durch die Seite bei *A*) des Laugfasses gehen zwei Röhrenstücke. Diese sind mit Schläuchen *B* versehen, deren einer zum Einbringen von Wasser, der andere zum Ablassen der Laugflüssigkeit dient. Zunächst durchfeuchtet man die Erzcharge mit Wasser von unten her bis zur Bedeckung, wobei die Oberfläche 9 bis 15 Zoll einsinkt. Dies Wasser wird nach kurzer Zeit abgelassen und nimmt, ausser Glaubersalz Kochsalz und etwas Chlorsilber, die etwa vorhandenen löslichen

Chloride und Sulfate der unedlen Metalle mit sich. Von oben wird so lange mit frischem Wasser nachgewaschen, bis Schwefelnatrium keine Reaktion mehr giebt. Zu Anfang nimmt man kaltes Wasser, um möglichst wenig Chlorsilber mit aufzulösen; später heisses, damit Bleichlorid möglichst vollständig beseitigt werde.

Beim Verdünnen dieser Lösung fallen die Chloride von Silber, Blei und Antimon heraus und werden beim Filtriren durch Sägespähne von diesen festgehalten. Die ablaufende Flüssigkeit enthält noch die Chloride beziehungsweise Sulfate von Kupfer, Eisen, Zink, eventuell auch von Nickel und Kobalt.

Wenn die Erze zu langsam laugen — weniger wie 5 bis 8 Zoll in der Stunde — hilft man durch Saugen (Körting Injektor) nach, und gibt das Filtrat nach Befinden oben wieder auf (Cirkulation), wo durch ein Sieb oder eine andere Vorrichtung für gleichmässige Vertheilung der Flüssigkeit gesorgt ist. Diese Laugung dauert 1,5 bis 4 Stunden und erfordert für die Tonne Erz 20 bis 80 Kubikfuss Wasser. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass sie sorgfältig durchgeführt wird, da sonst die Hyposulfitlaugen bald verunreinigt und in ihrer lösenden Kraft, z. B. durch Natriumsulfat und Calciumsulfat, beeinträchtigt werden.

Nach Beendigung der Laugung mit Wasser wird mit Natriumhyposulfit (beziehungsweise bei goldhaltigem Erz mit Calciumhyposulfit) weiter gelaugt. Diese Salze werden hergestellt durch Kochen von Aetzkalk und Aetznatron (beziehungsweise Natriumkarbonat) mit überschüssigem Schwefel oder durch Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung ihrer Sulfide. Man verwendet die Lösung koncentrirt (bis 2,5 Proc.) und sogar warm (doch nicht über 50° C.), wenn reiches Erz mit wenig unedlen Metallen vorliegt; dagegen verdünnt (nicht unter 1 Proc.) und kalt, wenn viel unedle Metalle vorhanden sind. Die Aufnahme des Chlorsilbers wird veranschaulicht durch die Formel: $AgCl + Na_2S_2O_3 = NaAgS_2O_3 + NaCl$.

Die Wirkung der Lösung wird sehr beeinträchtigt durch kaustische Alkalien und Erden. Kaustischer Kalk kommt häufig im Röstgute vor, und das zum Fällen des Silbers benutzte Natriumsulfid kann Natronhydrat enthalten. Ein Procent des letzteren vermindert die lösende Kraft um 30 Proc. und 1 Proc. Calciumhydrat um 24 Proc. Sie müssen sofort durch Schwefelsäure abgestumpft werden, sonst erfolgt ihre Neutralisation auf Kosten des Silbers.

Die Dauer der Extraktion wechselt zwischen 6 bis 30 Stunden. Die Rückstände des auf der Bertrandgrube verarbeiteten Erzes dürfen nicht über 120 g (0,012 Proc.) Silber auf die Tonne enthalten.

d. Behandeln mit Extrasolution. Es ist ein seltener Fall, dass ein mit Natrium- oder Calciumhyposulfit ausgelaugtes Erz nicht durch Extrasolution weiter erschöpft werden könnte. Man lässt also eine solche Laugung folgen und wendet dabei Cirkulation an. Eine Laugung mit Wasser und eine zweite mit Natriumhyposulfit, geht immer vorher, einerlei, ob das Erz chlorirend oder nicht chlorirend geröstet ist. Bei rohen Erzen ist eine Laugung mit Wasser überflüssig, dieselben müssen aber sehr fein zerkleinert werden, weil ihnen die durch das Rösten hervorgebrachte Lockerung fehlt.

In gewissen Fällen, wenn nämlich viel gediegenes Silber vorhanden ist, pflegt man die Laugung mit Extrasolution der gewöhnlichen vorangehen zu lassen. Je koncentrirter die Extralösung ist, desto energischer greift sie Silber und dessen Verbindungen an; nur für Chlorsilber steht sie der Natriumhyposulfitlösung eher nach, während sie ihr für Gold und dessen Verbindungen etwa gleichkommt. Auch Bleisulfat wird von koncentrirter Extrasolution besonders in der Wärme angegriffen.

Bleikarbonat und die Karbonate der anderen Schwermetalle, mit Ausnahme der des Kupfers, nimmt die Natrium-Kupfer-Hyposulfitlösung nicht auf. Deshalb muss in dem Falle, wenn das Erz Cerussit ($PbCO_3$) führt, der Silber einschliesst, eine Röstung vorhergehen.

Die Extralösung wird durch Zusammenbringen der Lösungen von Natriumhyposulfit und Kupfersulfat hergestellt. Eine Normallösung kann auf 2,25 Proc. des ersteren nur 1 Proc. des letzteren enthalten. Bei einem grösseren Zusatz von Kupfervitriol entstehen Niederschläge; dasselbe ist sogar in der Normallösung der Fall, wenn dieselbe in obigem Verhältniss gemischt wurde. Man pflegt deshalb koncentrirte Lösungen von 18 Theilen Natriumhyposulfit und 10 Theilen Kupfersulfat zusammenzugeben, und nach dem Abdekantiren den entstandenen Niederschlag in 1 bis 2,5 proc. Lösung von unterschwefligsaurem Natron aufzunehmen. Diese Lösung — nach Vereinigung der beiden Flüssigkeiten — zeigt sich haltbar und kann für mehrere Chargen nach einander gebraucht werden. Die Lösung darf indess keine freie Säure enthalten, sonst zersetzt sich das Kupferhyposulfit bei einer Erwärmung auf 55° C. in Kupfersulfit und Schwefelsäure.

Die Extrasolution kann nicht kaustisch werden, da eine beständige Neutralisation durch das unterschwefligsaure Kupfer stattfindet. Wegen der leichten Zersetzbarkeit wird die Extralösung häufig erst im Augenblick des Bedarfs hergestellt. So wird zu Bullionville in Nevada die Lauge bei der Cirkulation in hölzerne Kästen mit durchlochtem Boden geleitet, welche über den Laugfässern stehen und mit Natriumhyposulfit und Kupfervitriol gefüllt sind. Diese gehen so nach und nach in Lösung. Auf die Tonne Erz sind 18 bis 40 Kb.-Fuss Extralösung zu rechnen. Die gesammte Dauer der Laugung, d. h. das Verweilen des Erzes in den Laugfässern, nimmt etwa zwei, in seltenen Fällen fünf bis sechs Tage in Anspruch.

Die Lösung kann enthalten: Blei, Kupfer, Silber, Gold, Calcium, Antimon und Arsen, aber nicht mehr Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt, wenn gut mit Wasser ausgewaschen ist.

Zu Leadville sind, um die Leistung der Processe vergleichen zu können, dieselben Erze in geröstetem und ungeröstetem Zustande nach dem Patera- und Russel-Process verarbeitet worden. Von den Resultaten mögen einige Zahlen hier Platz finden.

Charakter des Erzes	Unzen Silber in der Tonne Erz	Laugung mit Hyposulfit alleine		Russels-Process	
		Rohes Erz	Geröstetes Erz	Rohes Erz	Geröstetes Erz
		Proc. d. ausgelaugten Silbers		Proc. d. ausgelaugten Silbers	
No. 1. Bleifrei, hochsilicirt; Silber meist als AgCl und AgBr vorhanden.	42,0 = 0,131 %	89,2	90,0	94,0	93,0
No. 2. Basisches Erz; 20 Proc. Mangan und wenig Blei.	18,0 = 0,056 %	67,7	80,0	67,7	84,4
No. 3. Eisenoxyd, Eisenkies; 30 Proc. Blei, hauptsächlich PbS.	12,0 = 0,037 %	58,3	84,1	83,3	93,3
No. 4. Erz mit viel Mangan und Kalk.	14,0 = 0,044 %	64,2	65,7	65,0	67,1
No. 5. Reine Sulfide; 10 Proc. Blei; 30 Proc. Zink.	14,5 = 0,045 %	41,3	87,6	51,6	83,4
No. 6. Erz von Sugar Loaf Mountain viel Kieselsäure; Silber als Sulfuret.	38,0 = 0,118 %	71,0	91,0	77,6	97,3
No. 7. Flugstaub vom Ofen mit 26 Proc. Blei.	15,0 = 0,047 %	53,6	79,6	52,0	83,3

Nach eigenen, durch Laugversuche in grösserem Maassstabe gewonnenen Erfahrungen des Verfassers ist die Wirkung der Extrasolution auf Silber, welches in Bleiglanz, Blende und Eisenkies enthalten ist, äusserst gering.

e. Behandlung der Laugen und der Edelmetalle. Wenn mit Extralösung ausgelaugt worden ist, wird zunächst aus dieser das Blei als Bleikarbonat niedergeschlagen, indem man gewöhnliche Natriumhyposulfitlösung zusetzt, welche 12 bis 16 Pfd. Soda auf den Kubikfuss enthält. Dies geschieht in besonderen Fässern. Die Fällung ist eine vollständige. Das kohlensaure Blei setzt sich rasch ab und ist sehr rein.

Die Lösung wird dann in tieferstehende Fällfässer abgelassen (Fig. 170), welche die Flüssigkeit von mehreren Laugbottichen aufnehmen können. Die Lauge läuft durch getheerte Holzrinnen. Eiserne Röhren werden angegriffen und fällen ausserdem Silber. Bei den Natrium- und Calciumhyposulfitlaugen wird meist Schwefelcalcium, bei der Extrasolution hingegen nur Schwefelnatrium zum Fällen der Edelmetalle (und des Kupfers) verwandt. Die Hyposulfitlösung wird hierbei vollkommen regenerirt:

$$2NaAgS_2O_3 + Na_2S = 2Na_2S_2O_3 + Ag_2S$$

Ein Ueberschuss von Schwefelalkali ist durchaus zu vermeiden, denn er würde bei der nächsten Laugung Silberfällungen zur Folge haben.

Nach dem Absetzen der Sulfide wird die klare Flüssigkeit durch den bisdahin in der Lage D befindlichen Schlauch C, der einen Schwimmer A trägt, in Behälter auf tieferem Niveau abgelassen. Alle zwei Wochen entleert man die Sulfide durch den Hahn E in Behälter B und isolirt sie auf der Bertrand-Grube durch Tuchfilter, sonst durch Filterpressen.

Nach dem Trocknen werden die Sulfide in Flammöfen geröstet und zwar die von der Laugung mit Extrasolution herrührenden so weit, dass hinlänglich Schwefel für einen silberreichen Kupferstein zurückbleibt; die von der Laugung mit

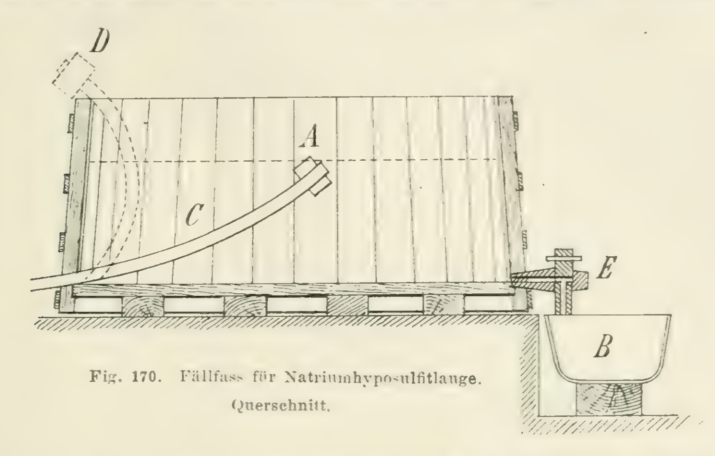


Fig. 170. Fällfass für Natriumhyposulfitlauge. Querschnitt.

Natriumhyposulfit erhitzt man, nachdem ein Theil des Schwefels abgeröstet ist, in Retorten und fängt den entweichenden Schwefel auf. Es bleibt graues metallisches Silber zurück, welches mit Blei abgetrieben Silberbarren von 800 bis 900 Theilen Feingehalt liefert.

Die Sulfide von der Extrasolution werden auch feucht mit Schwefelsäure (66° B.) unter Zusatz von Salpeter behandelt. Aus der Lösung fällt man das Silber durch Kupfer. Es bleibt Gold und etwas Chlorsilber zurück. Der sich abscheidende Schwefel wird gesammelt und die entweichende salpetrige Säure in Koksthürmen aufgefangen.

Die Gesammtkosten des Russelprocesses betragen zu Bullionville in Nevada 5 bis 9 Mark für die Tonne roh verarbeitetes Erz und ca. 18 Mark für die Tonne chlorirend vorgeröstetes Erz.

Neuere Vorschläge zur Gewinnung des Silbers. Es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die Schwierigkeiten Silber und Gold aus komplexen, namentlich zinkhaltigen Erzen durch Amalgamation und selbst durch Schmelzprocesse zu gewinnen, durch Verhüttung auf nassem Wege zu umgehen (vrgl. Seite 571). In welchem Maasse diese Methoden in die Praxis Eingang gefunden haben, ist in vielen Fällen nicht bekannt geworden; sie mögen deshalb hier der Vollständigkeit wegen nur angedeutet werden.

Ein Blaustein genanntes Erz des Parry- und Monoge-Gebirges in Anglesea, welches folgende typische Zusammensetzung zeigt:

Zink . . .	29,28 Proc.	Eisen . . .	7,16 Proc.
Blei . . .	12,90 „	Kieselsäure .	26,84 „
Kupfer . .	0,65 „	Arsen . . .	0,15 „
Silber . . .	0,03 „	Kalk . . .	0,84 „
Schwefel . .	22,14 „		

wird nach Lyte in London (D.R.P. 13792. 9. 9. 1880; vrgl. Engl. Pat. 2386. 10. 5. 1883 von Cross und Wells) zunächst systematisch mit heisser Salzsäure ausgelaugt, wobei sich die Lauge an Zink und Kupfer sättigt, und darauf das zurückbleibende Blei und Silber durch heisse Kochsalzlösung ausgezogen. Die grösste Menge des Bleis scheidet sich beim Erkalten ab; der Rest wird durch Zink als Schwammblei gefällt, welches seinerseits die Lösung vollständig entsilbert.

Auch Macay (D.R.P. 13616. 1880), Drouin (E. P. 3646. 1881) und Vaureal (D.R.P. 10716. 1879 und 20593. 1882) beschäftigen sich mit der Verarbeitung geschwefelter, Zink, Silber, Kupfer, Blei (Nickel) haltender Erze. Nach letzterem werden die Erze, wenn sie antimon-, arsen- und goldhaltig sind, zunächst bei Luftabschluss mit Schwefelleber calcinirt, die gebildeten Natriumsulfosalze mit heisser Schwefelnatriumlösung ausgewaschen und das Gold mittelst Filtriren durch ein aus Sand und gepulvertem Antimon gebildetes Filter gefällt. Weiterhin werden die übrigen Metalle durch sulfatisirende und chlorirende Behandlung gewonnen.

Von Föhr rührt ein Vorschlag her (D.R.P. 24989. 17. 4. 1883), geschwefelte Gold- und Silbererze mit Brom in Form von Bromwasser oder sauren Bromlaugen zu behandeln. Um die Zersetzung des gebildeten Bromgoldes und Bromsilbers zu verhindern, ist die Einwirkung des Tageslichtes auszuschliessen. Durch dieses Verfahren soll die chlorirende Röstung umgangen werden. Die Laugung geschieht mittelst saurer Chloridlaugen von Natrium, Calcium oder Magnesium.

Statistisches über das Silber. Statistische Daten über die Produktion und die Bewegung der Edelmetalle sind gelegentlich der Erörterung über die Währungsfrage in den letzten 20 Jahren massenhaft veröffentlicht worden; hier sollen nur einige Angaben über die Edelmetallerzeugung gegeben werden, da wegen der Verwendung zu Münzzwecken der Import und Export der Edelmetalle einen wesentlich anderen Charakter annehmen als bei den übrigen Metallen.

Nach Neumann-Spallart betrug die Gewinnung an Silber und Gold seit der Entdeckung Amerikas von 1493 bis 1875:

	Silber kg	Gold kg	Wert in Millionen Mark.
Deutschland	7 904 910	—	1422,9
Oesterreich-Ungarn	7 770 135	460 650	2683,8
Verschiedene europäische Länder	7 382 000	—	1328,8
Russisches Reich	2 428 940	1 033 655	3321,1
Afrika	—	731 600	2041,2
Mexiko	76 205 400	265 040	14456,4
Neu-Granada	—	1 214 500	3388,5
Peru	31 222 000	163 550	6076,3
Bolivia (Potosi)	37 717 600	294 000	7609,5
Chili	2 609 000	263 000	1205,1
Brasilien	—	1 037 050	2893,4
Vereinigte Staaten von N.A.	5 271 500	2 026 100	6601,7
Australien	—	1 812 000	5055,4
Verschiedene Länder	2 000 000	151 600	783,0
	180 511 485	9 453 345	58857,0

Nach Soetbeer stellt sich die Silberproduktion der Welt von 1493 bis 1884 jährlich im Durchschnitt grösserer Perioden:

1493—1544	66 939 kg
1445—1600	345 600 „
1601—1700	372 160 „
1701—1800	570 345 „
1801—1860	694 650 „
1861—1870	1 220 118 „
1871—1880	2 219 933 „
1881—1882	2 578 000 „
1883	2 895 520 „
1884	2 860 000 „

Die Produktionen der verschiedenen Länder siellen sich nach Hauchecorne: „Die gegenwärtige Edelmetallgewinnung der Erde“ folgendermassen:

	1880	1885	1890
Ver. Staaten von N.A.	942 987	1 241 578	1 695 500
Mexiko	605 469	772 670	1 211 646
Bolivia	264 677	240 616	301 112
Deutschland	130 000	156 600	171 300
Chile	122 275	210 000	123 696
Spanien	74 500	54 335	51 502
Oesterreich-Ungarn	48 000	52 748	50 613
Columbia	24 057	9 625	19 971
Japan	17 881	23 862	52 903
Russland	11 391	15 550	3 326
Argentinien	10 109	11 500	14 680
Australien	5 465	25 220	258 212
Norwegen	4 436	7 200	5 539
Türkei	1 719	1 323	1 323
Canada	1 641.	5 030	12 464
Schweden	1 312	2 326	4 180
Italien	432	33 839	8 108
Frankreich	—	51 000	71 117
Peru	—	47 840	65 791
Central-Amerika	—	—	48 123
Grossbritannien	—	7 607	9 075
Brasilien	—	2 640	—
Afrika	—	1 874	—
Summa:	2 266 351	2 974 383	4 180 181

In Nordamerika sind die meisten Staaten des Westens der Union an der Silberproduktion betheiligt, mit grösseren Beträgen 1885 jedoch nur acht. Es erzeugten an Silber:

Colorado	15 800 000	Dollars
Montana	10 060 000	„
Utah	6 750 000	„
Nevada	6 000 000	„
Arizona	3 800 000	„
Idaho	3 500 000	„
New-Mexico	3 000 000	„
Kalifornien	2 500 000	„

Nach Hauchecorne:

	1879 kg	1892 kg
Colorado	281 928	746 639
Montana	53 615	539 758
Utah	150 602	251 990
Nevada	302 651	69 810
Arizona	85 542	33 046
Idaho	15 663	98 416
New-Mexico	14 458	33 443
Kalifornien	50 602	11 199
Michigan	18 795	1 866

Die Silberproduktion des Deutschen Reiches hat sich in den letzten 30 Jahren sehr gehoben und fast verdreifacht. Dieses günstige Resultat ist nicht durch eine vergrösserte Einfuhr fremder silberhaltiger Blei- und Kupfererze, sondern durch die Verdoppelung der Blei- und die Vervierfachung der Kupferproduktion und durch die verbesserten Entsilberungsmethoden für die daraus hervorgehenden Produkte erzielt worden. Bei weitem die grösste Menge des Silbers stammt von der Entsilberung des Bleis her.

Von 1863 bis 1871 hob sich die Silberproduktion in Deutschland stetig von 68 356 kg auf 98 102 kg; von da ab nimmt sie nach den Angaben der Statistik folgenden Aufschwung, während die Silberpreise sich abwärts bewegten:

	Kilogramm	Preis für das kg in Mark		Kilogramm.	Preis für das kg in Mark
1872	127 006,6	177,74	1882	214 982,4	151,40
1873	177 210,8	173,75	1883	235 062,6	149,27
1874	155 852,3	172,00	1884	248 115,9	145,35
1875	157 217,9	167,68	1885	309 418,3	142,65
1876	139 778,5	156,64	1886	319 597,6	133,63
1877	147 612,1	161,31	1887	367 633,1	130,99
1878	167 659,5	151,44	1888	406 602,7	126,60
1879	177 506,9	149,49	1889	403 037,0	126,07
1880	186 010,9	153,80	1890	349 531,4	139,25
1881	186 989,8	152,49	1891	382 331,2	131,15

Die Silberproduktion Russlands ist gegenwärtig, seit Erschöpfung der Silberminen am Altai, zweiundeinhalb Mal geringer wie vor 100 Jahren. Sie belief sich auf:

1830	20 999 kg	1885	11 253 kg
1840	20 966 „	1886	13 268 „
1850	17 494 „	1887	15 381 „
1860	17 527 „	1888	15 135 „
1870	14 218 „	1889	13 857 „
1880	10 106 „	—	—

Die Silberproduktion in Kilogrammen verschiedener anderer Länder Europas zeigte folgende Entwicklung:

	Gross-Britannien.	Frankreich.	Oesterreich.	Ungarn.	Belgien.
1867	25 048				
1870	24 400				
1875	15 157			21 236	
1877	15 468				
1880	9 191	40 400	30 257	17 444	
1885	9 968	50 828	36 077	16 672	13 056
1886	10 121	46 789	35 697	16 043	—
1887	9 963	54 314	35 182	17 665	22 568
1888	9 996	49 396	35 326	16 693	29 329
1889	9 521	80 942	35 435	17 229	23 622
1890	9 073	71 117	35 863	17 050	33 083

	Schweden.	Norwegen.		Spanien.
1880	3 087		1862	2 524
1885	2 327		1881	24 220
1886	1 939	7 120	1882	46 898
1887	5 834	6 870	1883	54 335
1888	4 649	5 960		
1889	4 294	5 350		

Zufolge der Schätzung verschiedener Autoritäten stellt sich der jährliche Verbrauch der Hauptkulturländer an Silber für Zwecke der Industrie und Kunst wie folgt:

	Zusammenstellung von Ottomar Haupt (L'histoire Monétaire de Notre Temps, Paris, pag. 21 u. 22.)	Nach Soetbeer für 1880 („Verwendung des Goldes und Silbers", Jena 1881).
Ver. Staaten von N.A. . . .	4 000 000 Dollars	4 239 120 Dollars
England	3 000 000 „	2 992 320 „
Frankreich	2 800 000 „	3 117 000 „
Deutschland	3 000 000 „	3 117 000 „
Schweiz	1 000 000 „	997 440 „
Oesterreich-Ungarn	1 000 000 „	1 329 920 „
Italien	— „	789 640 „
Russland	— „	1 329 920 „
Die übrigen civilisirten Länder	4 000 000 „	1 662 400 „
	18 800 000 Dollars	19 574 760 Dollars

Im Jahre 1883 betrug die Gesammtsumme des in den Ver. Staaten v. N.A. für obige Zwecke verbrauchten Silbers einschliesslich des mitverarbeiteten alten Materials 5 556 530 Dollars, davon wurden für die verschiedenen Waarengattungen verwendet:

Uhrgehäuse und Ketten	33,64	Proc.
Blattsilber	0,82	„
Plattirte Waaren	37,20	„
Juwelen und Uhren	19,82	„
Chemikalien	7,49	„
Instrumente, Zahntechnik, Federn, Operngläser etc.	0,69	„

Verwendung des Silbers. Das Silber findet eine mannichfache Anwendung im Kunstgewerbe und in der Industrie. Ein grosser Theil wird zu Schmucksachen, Uhren und massiven oder plattirten Geräthen verarbeitet; bei weitem der grösste aber (über zwei Drittel) dient zu Münzzwecken. Wegen seiner Weichheit wird das Silber meist mit Kupfer legirt, wie es auch seinerseits zur Legirung des Goldes dient. (Vrgl. Legirungen.) Ausser durch Plattiren werden metallene Gegenstände, namentlich solche aus Kupfer, Messing und Neusilber vielfach mit Silber überzogen, was auf trockenem oder nassem Wege durch Belegen mit Blattsilber, durch Versilbern im Feuer oder durch galvanische Versilberung geschehen kann. Silberpräparate finden eine ausgedehnte Verwendung, namentlich Chlor- und Bromsilber in der Photographie und Silbernitrat in der Medicin.

Gold.

Geschichtliches. Das Gold ist eines der ersten Metalle, vielleicht gar das erste gewesen, welches der Mensch in Gebrauch genommen hat. Es ist dies wahrscheinlich wegen der hervorragenden Eigenschaften dieses Metalls: Farbe, Glanz, Unveränderlichkeit, und besonders weil es sich an sehr vielen Stellen der Erde in gediegenem Zustande findet. Auch die Sagenkreise vom goldenen Vliess, Nibelungenhort u. a. deuten die Werthschätzung des Goldes und seine Verwendung zu Schmuck und Prunk vor Beginn der geschichtlichen Aufzeichnungen an.

Die älteste historische Kunde über Goldgewinnung stammt aus Afrika. In Aegypten wurde es lange vor der Herrschaft der zwölften Dynastie bereits auf's kunstvollste zu Schmuck verarbeitet; auch Nachrichten über den Betrieb von Goldbergwerken in Aethiopien und Nubien reichen bis zum Jahre 1600 v. Chr. G. zurück. Herodot erwähnt noch eine andere Goldgewinnung in Afrika am oberen Senegal. In Asien befanden sich nach demselben die ältesten Fundstätten im Stromgebiet des oberen Indus, an den Nordabhängen des Altai, am Ural und später ausgebeutete am Kaukasus. Aus den reichen Goldwäschen Kleinasiens stammten die Schätze des Krösus und der Perserkönige.

In Thracien und Thessalien wurde einiges Gold gewonnen. Griechenland selbst, wie auch Italien, war arm daran. Phönicier und Karthager beuteten zuerst die bedeutenden Schätze der iberischen Halbinsel aus. Die Römer folgten ihnen nach der Eroberung Spaniens hierin und gewannen mit der weiteren Ausdehnung ihres Reiches in vielen Provinzen desselben Gold sowohl in Seifen wie in regelrecht betriebenen Bergwerken, so in den Pyrenäen, in Gallien, in den Taurischen Alpen, in den Karpathen, in Dacien (Siebenbürgen) u. s. w.

Im Mittelalter versiegte ein grosser Theil dieser Goldquellen in Europa: in Spanien unter der Herrschaft der Mauren; in den Karpathen und Siebenbürgen durch die Stürme der Völkerwanderung. Später wurde ein Theil dieser alten Betriebe wieder aufgenommen. Die Bergstädte Schemnitz und Kremnitz erlebten im sechzehnten Jahrhundert ihre Blütheperiode, und Siebenbürgen, wo sich seit einiger Zeit Deutsche, Engländer und Franzosen festsetzen, geht vielleicht einer neuen entgegen.

Böhmen und Schlesien lieferten im zwölften Jahrhundert viel Gold, im sechzehnten kam die Umgebung von Salzburg, Kärnthen und Tyrol zu kurzer Blüthe: seitdem aber haben diese Länder nur eine äusserst geringe Goldproduktion aufzuweisen. Ueberhaupt war die alte Welt in Bezug auf alles leicht erreichbare Gold schon ziemlich ausgebeutet, als durch die Entdeckung Amerikas ein vollständiger Umschwung eintrat. Auf den westindischen Inseln entdeckte man reiche Goldfelder und ebenso in Mexiko und Peru, wo in manchen Bergdistrikten (wie in ersterem Lande in dem von Humboldt beschriebenen von Guanaxuato) bereits von Alters her Bergbau auf Edelmetalle getrieben wurde. 1590 trat Brasilien in die Reihe der Gold producirenden Länder ein und gelangte im vorigen Jahrhundert zu grosser Bedeutung, nachdem 1693 der Goldreichthum der Provinz Minas Geraes aufgefunden war.

Die Goldproduktion von Amerika war bereits wieder im Niedergange begriffen, als am Anfange dieses Jahrhunderts die am Ostabhange des Ural liegenden — schon im Alterthum bearbeiteten — Goldbergwerke und -Seifen wieder auf-

gefunden wurden und sich noch sehr ergiebig erwiesen. 1845 betrug die Produktion Russlands an Gold fast das Doppelte wie die Südamerikas und beide lieferten fast drei Viertheile (ca. 95000 Pfund engl.) alles auf der Erde gewonnenen Goldes.

Alle früheren Goldvorkommen wurden aber bei weitem übertroffen durch die Entdeckung der Goldfelder im Westen der Vereinigten Staaten v. N.A und in Australien um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts. Beide Ereignisse hatten einen starken Ausbruch des „Goldfiebers“ im Gefolge, und waren die Veranlassung, dass abenteuernde Menschen zu vielen Tausenden in der Wildniss zusammenströmten, um sich rasch zu bereichern. Aehnliches hatte sich in schwächerem Masse früher in Brasilien ereignet und hat sich vor kurzem in Südafrika im Transvaal wiederholt.

Zuerst wurden die Goldseifen und die goldführenden Gangsysteme in Kalifornien auf der Westseite der Sierra Nevada aufgefunden; später die silberreicheren Züge in den auf ihrer Ostseite liegenden Staaten. Die Goldproduktion von Kalifornien ist seit ihrem Beginn, wo sie jährlich gegen 60 Millionen Dollars betrug, zwar auf die Hälfte herabgegangen, macht aber noch immer die Hälfte alles in der N.-A.-Union gewonnenen Goldes aus.

Das Goldvorkommen in Australien war schon seit 1788 vermuthet worden; es wurde aber erst 1840 festgestellt, worauf sich die Ausbeutung über Victoria, Queensland und andere Länder dieses Erdtheils, sowie über die Inseln Neuseeland und Tasmanien ausdehnte. Seit den siebenziger Jahren gewinnt Australien fast dieselbe Menge Gold wie die Ver. Staaten v. N.A.

Die Goldproduktion in Sibirien hat in neuerer Zeit einen bedeutenden Aufschwung genommen und die Aufdeckung der Goldfelder Südafrikas in der Kapkolonie und besonders im Transvaal endlich gehört erst der jüngsten Vergangenheit an.

Im Alterthum vor Beginn der christlichen Aera entstand der Glaube, es sei möglich, durch Verwandlung anderer Körper Gold zu erzeugen. Die Träger der hierauf gerichteten Bestrebungen — später Alchimisten genannt —, welche wegen ihrer fast zweitausendjährigen Dauer tief in die Kulturgeschichte eingreifen, waren in der ersten Periode griechische und nach der Zerstörung der Bibliothek von Alexandrien (vom 7. bis 9. Jahrhundert n. Ch. G.) arabische Gelehrte. Später breitete sich die Kunst der „Adepten“ über alle Länder aus, bis ihre letzten Spuren im achtzehnten Jahrhundert verschwinden.

Die Gewinnung des Goldes aus Erzen war zu allen Zeiten dieselbe wie beim Silber, so weit sie auf Verblei- und Amalgamationsprocessen beruht; in neuerer Zeit hat man aber auch gelernt, geringe Mengen Gold, deren Gewinnung nach den älteren Methoden sich nicht mehr lohnte, durch Extraktionsprocesse auf nassem Wege auszubringen. Unter diesen sind besonders hervorzuheben der 1848 in die Praxis eingeführte Chlorationsprocess von Plattner und aus dem laufenden Jahrzehnt das Cyanidverfahren von Mac Arthur-Forrest.

Eigenschaften. Gold (Au. A.G. 196,20) hat ein V.Gew. von 19,265. Es schmilzt bei 1037° C. unter starker Ausdehnung und erscheint im flüssigen Zustande meergrün, während es im festen Zustande eine sattgelbe Farbe und hohen Glanz hat. In dünnen Blättchen lässt es das Licht grünblau durchscheinen. Aus Flüssigkeiten in fein vertheiltem Zustande niedergeschlagen, erscheint es (als allotrope Modifikation) braun; in äusserst feiner Vertheilung im Rubinglase dagegen roth. Der Bruch des Goldes ist hackig; seine Härte 2,5 bis 3; es lässt sich schweissen und ist das dehnbarste unter allen Metallen. Ein Gramm reinen Goldes — wegen seines hohen sp. Gew. nur 0,05 cbcm — lässt sich zu einem Draht von über 2000 m Länge ausziehen und kann in dünnen Blättchen bis zur geringen Dicke von neun Hunderttausendstel eines Millimeters ausgeschlagen werden. Diese Duktilität des Goldes wird schon durch geringe Beimengungen (Wismuth, Blei etc.) stark beeinträchtigt. Das Gold ist flüchtig nicht nur in stärkster Hitze, sondern auch schon bald über seinem Schmelzpunkt; auch beim Rösten weit unter demselben treten Verflüchtigungen ein (vrgl. Seite 574), was besonders bei Goldtellurverbindungen hervorgetreten ist.

Das Gold ist äusserst beständig; von Säuren und ätzenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Mit Sauerstoff verbindet sich das Gold auf direktem Wege nur unter Anwendung der stärksten Mittel (Kaliumpermanganat mit koncentrirter Schwefelsäure). Es bildet ein Oxydul (Au_2O) und ein Oxyd (Au_2O_3), welches sich wie ein Säureanhydrid verhält. Auch mit Schwefel verbindet sich das Gold nicht auf trockenem Wege; auf nassem dagegen wird metallisches Gold in Berührung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien mit einer dünnen Haut von Schwefelgold

überzogen, welche die Amalgamation verhindert. Aus Goldlösungen fällt Schwefelwasserstoff braunschwarzes Schwefelgold (Au_2S_3). Zufolge seiner Löslichkeit in Schwefelalkalien ist diese Verbindung das Anhydrid einer Sulfosäure. Am leichtesten verbindet das Gold sich mit Chlor. Sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege entsteht dunkelrothes Goldchlorid ($AuCl_3$); dieses geht bei 180—200° in Chlorür ($AuCl$) über und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Chlor und Gold. In Chlorwasser oder in allen freies Chlor ausscheidenden Lösungsgemischen wie Königswasser ist Gold verhältnissmässig leicht löslich. Aehnlich, aber langsamer wirkt Brom und Jod erst bei höherer Temperatur und höherem Drucke ein. Zu Cyan hat Gold eine starke Verwandtschaft. In Cyankaliumlauge löst sich das Metall langsam auf und bildet ein Doppelsalz $KAuCy_2$ (Kalium-Aurocyanid). Leichter löst sich Schwefelgold zu einer sulfocyansauren Verbindung. Goldsalze zersetzen sich in Lösung ungemein leicht durch reducirende Körper z. B. Oxydulsalze anderer Metalle (z. B. Eisenvitriol), Oxalsäure, Kohle etc., sowie durch elektropositivere Metalle.

In Chloridlösung ist Quecksilber elektropositiver als Gold; in Cyanidlösung kehrt sich dies Verhältniss jedoch um, so dass Quecksilber von Gold gefällt wird.

Von hoher Wichtigkeit für das Verständniss der Entstehung von Goldlagern und der Erscheinungen bei Verarbeitung der Erze auf nassem Wege ist die Thatsache, dass metallisches Gold bei höherer Temperatur etwas in Lösung von Salzen der Schwermetalle (wie Cu, Fe) löslich ist; selbst bei gewöhnlicher Temperatur ist dies der Fall, wenn Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden ist.

Vorkommen und Erze des Goldes. Das Gold findet sich hauptsächlich in gediegenem Zustande, meist mit wechselnden Mengen anderer Edelmetalle, überwiegend mit Silber legirt; die Mischungen von Gold und Quecksilber (das natürliche Goldamalgam), Palladiumgold, Rhodiumgold etc. sind mineralogische Seltenheiten. Ganz reines Gold scheint nicht vorzukommen und neben einem Silbergehalt von geringen Mengen bis zu 40 Proc. fehlen selten Spuren von Kupfer und Eisen. Häufige Verunreinigungen sind Blei und Wismuth.

Gediegenes Gold wird theils auf ursprünglicher Lagerstätte im Gebirge (Berggold), theils auf sekundärer im Geschiebe der Flüsse (Waschgold) gefunden. Das erstere kommt auf Gängen, Lagern oder eingesprengt in Gebirgsgesteinen vor, bald in Blättern und Körnern bis zu mikroskopischen Theilchen und noch feiner, bald gestrickt oder in drahtförmigen Gebilden, gelegentlich auch in gut ausgebildeten regulären Krystallen. Nicht selten findet es sich auch in grösseren Stücken. Die Fundstätten, wo das Gold als accessorischer Gemengtheil im krystallinischen Schiefergebirge z. B. in den Glimmerschiefern (Itacolumit) Brasiliens oder mit Schwefelkies in Erzkernen koncentrirt (wie im Alleghanygebirge) vorkommt, sind selten bauwürdig. Die erwähnten Gänge sind für den Abbau am wichtigsten. In ihnen hat sich mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle das Gold koncentrirt. Die Gangfüllung besteht meist aus quarzigen Gesteinen, seltener aus Spathen. Im siebenbürgischen Erzgebirge durchsetzen mehrere parallele Gangsysteme Trachyte und verwandte jüngere Eruptivgesteine. Hierher gehören auch die übrigen Gänge in den Karpathen, der berühmte Comstock-Gang in Nevada und die Goldgänge in Queensland; in Victoria dagegen finden sie sich im älteren vulkanischen Gebirge. Eine weitere Gruppe von Gängen steht in keiner oder entfernteren Beziehungen zu vulkanischen Felsarten; doch lehnen sie sich häufig an den Granit an. So finden sie sich in Kalifornien und Colorado häufig im Quarz und Schiefer, aber setzen auch in Sandstein oder anderen Sedimentgesteinen auf. In Mexiko, Peru, Brasilien, den anderen Staaten Südamerikas, Sibirien, Norwegen, Spanien und anderen goldführenden Ländern schliessen sich die Gangvorkommen an einen dieser Typen an.

Mit den Gängen verwandt sind die seltneren Lagerstätten, in denen das Gold eingesprengt, in Nestern, auf Trümmern und Gängen in Porphyrmassen vorkommt. Hierhin gehört die Mount Morgan-Lagerstätte in Queensland.

Durch Erosion gelangt das Gold in Form von Staub, Sand oder gröberen Stücken auf seine sekundäre Lagerstätte, das Goldseifengebirge. Solche Goldseifen werden am Rhein, in Siebenbürgen, Sibirien, Kalifornien, Australien, Südafrika überhaupt an zahlreichen Punkten sämmtlicher Welttheile bearbeitet. Auch ist nicht zweifelhaft, dass der grössere Theil — weit über zwei Drittel — des bis jetzt in den Verkehr gebrachten Goldes durch den Waschprocess gewonnen ist.

Die Seifen finden sich entweder über der ursprünglichen Lagerstätte oder die Massen sind durch Wasser fortgetragen und gleichsam aufbereitet, an anderer

Stelle wieder abgelagert. Auch die flötzartigen Lagerstätten am Witwatersrand im Transvaal (Südafrika), wo das Gold sich in dem quarzigen Bindemittel von Konglomeratschichten findet, gehören zu den Seifenvorkommen. In der Tiefe unterhalb der Wasserlinie hat das Erz ein blaugraues Aussehen; oberhalb desselben, wo die Oxydation der imprägnirten Eisenpyrite rasch zunimmt, erscheint es bräunlich und hat nach Mosenthal folgende allgemeine Zusammensetzung:

Kieselsäure	87,4 %
Eisenoxyd	10,8 „
Wasser	1,8 „
Kalk, Magnesia, Thonerde	Spuren.

Auch in Neu-Seeland und China finden sich solche goldführenden Konglomerate.

In den oberen Partien der Gänge, wo die Eisenpyrite, welche unter den Schwefelmetallen hauptsächlich seine Träger sind, durch Verwitterung zerstört sind, findet sich das Gold überwiegend als Freigold, aber durch einen eigenthümlichen Umbildungsprocess vielfach in kompakter Form als Körner und Klumpen (Nuggets). Dieselben sind ausserdem viel reiner und besonders silberärmer als das aus den unzersetzten Theilen des Ganges gewonnene Gold. Dieser Umbildungsprocess setzt sich bei der Ueberführung ins Seifengebirge noch fort. Auf diese Weise sind die grossen Goldklumpen entstanden, von denen in Ober-Kalifornien solche bis zu 70 kg, zu Miask am Ural von 36 kg, in Australien von 105 bis 122 kg, der grösste aber (nach Egleston) in Westindien von 1350 kg gefunden worden sind. Auch in Europa kommen noch gegenwärtig bemerkenswerthe Funde vor. So fand man in Siebenbürgen im November 1891 im Goldbergwerk Muszari bei Brad eine allerdings nicht zusammenhängende Goldmasse von 53 kg.

Im eigentlichen Sinne vererzt, d. h. in chemischer Verbindung mit elektronegativen Elementen, wird das Gold — wegen seiner geringen Affinität zu denselben — sehr wenig gefunden. Mit Sicherheit bekannt ist nur seine Verbindung mit Tellur, dagegen ist die Frage noch streitig, ob das Gold in Eisen-, Kupfer-, Arsen-, Antimonkiesen oder in der Zinkblende, deren Gehalt von 0,01 bis 0,000001 Proc. variirt, an Schwefel, Antimon und Arsen gebunden oder nur in metallischem Zustande vorhanden ist.

Die eigentlichen Golderze sind folgende:

Nagyagit (Blättertellur), der Farbe nach nicht sehr vom Bleiglanz unterschieden, findet sich nur in den beiden Gruben Nágyag und Offenbánya des Siebenbürgischen Erzgebirges. Seine stöchiometrische Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; doch sind Blei, Tellur und Gold (letzteres gegen 9 Proc.) als die Hauptbestandtheile zu betrachten, neben denen Kupfer, Silber, Schwefel und Antimon accessorisch vorkommen.

Sylvanit (Schrifterz) $AuTe_2 + AgTe_2$ mit ca. 24 Proc. Au. Silberweiss bis lichtspeisgelb. Kommt ausser an den genannten Orten in Siebenbürgen am Altai, im Calaverasgebiet, in Kalifornien und in Colorado vor. Eine broncegelbe Varietät daselbst fast nur aus $AuTe_2$ mit ca. 43 Proc. Gold bestehend ist als Calaverit unterschieden worden.

Petzit $Ag_2Te + Au_2Te$ mit 45 Proc. Gold findet sich an den vorgenannten Orten und zu Botés im Siebenbürgischen Erzgebirge.

Höchst wichtig für die Gewinnung des Goldes sind auch die goldführenden, Kiese, Glanze und Blenden.

Goldproben. Gegenstand der Untersuchung sind alle goldhaltigen Erze, Hüttenprodukte, Legirungen und Abfälle. Da das Gold in der Natur gewöhnlich mit dem Silber gemeinschaftlich vorkommt, so erhält man meistens beim Probiren von Erzen und Hüttenprodukten durch die bei den Silberproben kennen gelernten Mittel zunächst eine mehr oder weniger goldreiche Gold-Silberlegirung, welche zur Bestimmung des Gold- und Silbergehaltes auf nassem Wege geschieden werden muss. Die Goldproben werden mithin in der überwiegenden Zahl der Fälle durch Vereinigung des trockenen und nassen Weges ausgeführt: selten führt der eine oder andere Weg alleine zum Ziel.

Bei der ungleichmässigen Vertheilung des Goldes in seinen Erzen ist bei der Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe die grösste Sorgfalt zu verwenden (vrgl. Seite 506). Besondere Schwierigkeiten erwachsen bei der Behandlung von Erzen, welche das Gold ganz oder theilweise als gröbere Körnchen und Flitterchen in gediegenem Zustande enthalten. Nimmt man hinzu, dass bei dem

hohen Werthe des Goldes viele procentisch sehr arme Erze zur Verhüttung gelangen, dass aber mit der zunehmenden Quantität des zu probirenden Materials die Unsicherheit der Proben wächst, so begreift man, weshalb dieselben häufig nicht den wünschenswerthen Grad der Genauigkeit haben können.

1. Trockene Proben. a. Wasch- und Amalgamirprobe. Diese Probe dient weniger zur genauen Bestimmung des Goldgehaltes, als zur ungefähren Ermittlung desselben, um zu entscheiden, ob ein Material verhüttungswürdig sei oder wie viel durch Quecksilber ausziehbares freies Gold (Mühlgold) es enthalte. Zum Verwaschen des fein zerkleinerten Probegutes dient der Sichertrog und die ihm verwandten schüsselförmigen Apparate. Der Goldgehalt wird oft von geschickten Probirern bei Kontrollproben des Betriebes nach dem Augenschein ziemlich richtig geschätzt, im Falle eines Quecksilberzusatzes aber nach dem mehrfach wiederholten Abdestilliren des Quecksilbers auf der Wage ermittelt. Kiese mit verlarvtem Gold müssen vorher todtgeröstet werden.

Ohne vorhergehendes Verwachsen wird in Australien ein grösseres Quantum der vorbereiteten goldhaltigen Kiese in einem eisernen Mörser mit Quecksilber angequickt, dann heisses Wasser, Soda und weitere Mengen Quecksilber zugefügt und das Amalgam nach dem Schlämmen und Sammeln ausgeglüht. Diese Probe liefert gute Resultate (B.H.Z. 1875, 311.)

b. Ansiedeprobe, Tiegelprobe und Kupellation. Das sicherste und am allgemeinsten anwendbare Verfahren ist die Ansammlung des Goldes im Blei mittelst Schmelzungen. Dieselben führt man in gleicher Weise wie die entsprechenden Silberproben aus (vrgl. Seite 481). Goldreichere Substanzen werden angesotten; bei ärmeren greift man zum Tiegelschmelzen, obgleich auch in diesem Falle eine Koncentrationsprobe durch Ansieden vorzuziehen ist, wenn das Probegut schwefelhaltig ist. Jedenfalls müssen schwefel-, arsen- und antimonhaltige Erze vor der Verschmelzung einer gründlichen Abröstung unterzogen werden, welche, da es sich um grössere Quantitäten bis zu 1000 Gramm handelt, auf einem mit Thon (Kreide) überzogenen Eisenblech mit aufgebogenen Rändern unter häufigem Umrühren vorgenommen wird.

Die Einwage ist so zu bemessen, dass das zu scheidende Goldsilberkorn mindestens 0,05 bis 0,1 g wiegt, beziehungsweise bei silberreichen und goldarmen Substanzen, dass es eine wägbare Menge Gold enthält.

Die Kupellation des goldhaltigen Bleis wird gleichfalls in derselben Weise wie die des silberhaltigen ausgeführt; nur muss man wegen der grösseren Strengflüssigkeit des Goldes gegen Ende des Abtreibens eine um so höhere Temperatur anwenden, je mehr Gold sich in der Gold-Silberlegirung befindet.

Beim Rösten und Kupelliren finden nicht unbeträchtliche Verluste an Gold (wie auch an Silber) durch Verflüchtigung und Kapellenzug statt, zu deren Berücksichtigung an den verschiedenen Orten wechselnde, ausgleichbare Differenzen (Balling, „Fortschritte im Probirwesen", 1887) festgesetzt sind.

2. Scheidung der goldhaltigen Legirungen. Die bei der Kupellation erhaltenen Gold-Silberlegirungen, ebenso wie die anderer Herkunft (Münzmetall etc.), werden am besten mittelst Salpetersäure geschieden. Das Silber löst sich indessen nur dann vollständig auf, wenn sich Gold und Silber in einem gewissen Verhältnisse befinden, welches etwa 1 : 2 bis 1 : 3 beträgt. Früher wurde allgemein angenommen, der Goldgehalt der Legirung dürfe nicht über ein Viertel betragen (Quartation, Scheidung durch die Quart). Bei geringerem und ebenso bei höherem Silbergehalt lässt sich das Silber durch Kochen mit Salpetersäure nicht vollständig beseitigen. Bei der Quartation bleibt das Gold noch zusammenhängend zurück; bei grösserem Silbergehalte wird es flockig oder staubförmig erhalten. Man setzt deshalb bei geringerem Silbergehalte der Legirung so viel Silber zu, dass obiges Verhältniss erreicht wird.

Wenn die Zusammensetzung der Legirung unbekannt ist, muss der ungefähre Goldgehalt durch eine Vorprobe ermittelt werden. Die Farbe von Probelegirungen bietet nur einen ungenügenden Anhalt, da das Gold durch Silberzusatz rasch entfärbt wird. Schon 2 Proc. machen es messinggelb und bei 60 Proc. verschwindet die Farbe des Goldes bereits gänzlich. Vergleichung von (mit Salpetersäure behandelten) Strichproben der zu untersuchenden Legirung mit denen von Probirnadeln auf dem Probirsteine führen bei einiger Uebung schon eher zum Ziele; den genausten Aufschluss giebt eine der Hauptprobe ähnliche, auf jene Daten gestützte Vorprobe.

a. Probe für silberhaltiges Gold. Nach Ermittelung des erforderlichen Silberzusatzes werden von der zu untersuchenden Gold-Silberlegirung zwei Proben zu

250 bezw. 500 mg abgewogen und mit dem Zuschlag an goldfreiem Silber in einem Tütchen aus dünnem Papier oder aus Bleiblech vereinigt und auf zwei nebeneinander gestellte Kapellen in der Muffel gesetzt, welche ein gewisses bereits im Treiben befindliches Quantum goldfreien Bleis enthalten. Die Anzahl der Bleischweren richtet sich nach dem Goldgehalte der Legirung: bei 980 bis 920 Tausendtheilen Gold genügt die achtfache Menge Blei; dieselbe steigt allmählich bis sie bei Goldgehalten unter 350 Tausendtheilen 32 Bleischweren beträgt. Nach Beendigung der Kupellation lässt man die Silber-Goldkörner langsam abblicken, um sie geschmeidig zu erhalten, sticht sie mit der Kornzange aus und plattet sie, nach dem Abputzen, zwischen kleinen Walzen oder mittelst eines polirten Hammers unter wiederholtem Ausglühen, um Kantenrisse zu vermeiden, zu dünnen Blechen aus. Diese werden bei zahlreicheren Proben mit Punzen gezeichnet, über eine Drahtzange oder einen Glasstab zu Löckchen oder Röllchen gewickelt, zur Entfernung von Fettspuren nochmals ausgeglüht und dann in langhalsigen, steilwandigen Glaskölbchen mit Salpetersäure behandelt.

Die zur Goldscheidung verwandte Salpetersäure muss gänzlich frei von Chlor, salpeteriger Säure und Schwefelsäure sein. Zur ersten und zweiten Auskochung nimmt man Säure vom sp. Gew. 1,2 und zwar in solcher Menge, dass die auf einem Gestell vereinigten Kölbchen bis zur Hälfte gefüllt sind. Zum dritten Auskochen dient Salpetersäure vom sp. Gew. 1,3, welche anfangs zu kräftig gewirkt und die Röllchen zerrissen haben würde, gegen Ende aber geeignet ist, die letzten Spuren von Silber wegzulösen. Bei der ersten Portion wird das Kochen bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe des Anhydrids der salpeterigen Säure, bei den späteren Portionen mindestens 10 Minuten lang fortgesetzt. Zur Verhinderung des Stossens der Flüssigkeit dient ein verkohltes Pfeffer- oder Wickenkorn, welches die Dampfentwicklung befördert.

Nach dem Abgiessen der letzten Säure wäscht man das Goldröllchen im Kolben mehrmals mit destillirtem heissem Wasser und füllt ihn zuletzt ganz damit an, um ihn dann, nachdem ein Porcellantiegel (Scherben) über den Hals gestülpt ist, umzukehren und nach dem Herausfallen des Röllchens seitwärts über den Rand zu entfernen. Das Röllchen wird im Tiegel getrocknet, in der Muffel vorsichtig ausgeglüht und nach dem Erkalten gewogen.

So vorzüglich die Probe im Allgemeinen ist, so haften ihr doch verschiedene Fehlerquellen an, welche in Hinsicht auf den hohen Werth des Goldes Berücksichtigung verdienen: auf der einen Seite finden durch Verdampfung und Kapellenzug Verluste statt, welche sich gerade bei kleinen Goldkörnern — also bei armem Probegut — stärker geltend machen; andererseits ist ein geringer Silberrückhalt in den Röllchen kaum zu vermeiden. Diese entgegengesetzten Fehler können sich gelegentlich ausgleichen, doch ist darauf nicht zu rechnen; am besten sind sie zu kontrolliren, wenn man bekannte Gold-Silberlegirungen gleichzeitig mit verarbeitet. Die Verwendung von Schwefelsäure statt Salpetersäure hat manche Unzuträglichkeiten im Gefolge und ist für die Scheidung im Kleinen nicht zu empfehlen.

b. Probe für goldhaltiges Silber. Wenn die Legirung mehr als drei Theile Silber enthält, bedarf es keiner Kupellirung, wenn nicht etwa gleichzeitig ein geringer Kupfergehalt vorhanden ist, den man durch Abtreiben mit einer reichlichen Menge Blei beseitigt. Die Scheidung wird in ähnlicher Weise durchgeführt wie bei der Quartation. Die Einwage richtet sich nach dem Goldgehalte der Legirung. Wenn derselbe gering ist, braucht man die Körner nicht auszuplatten; doch empfiehlt sich auch dann zunächst mit schwächerer Salpetersäure zu arbeiten, damit das Gold nicht in zu feine Vertheilung gerathe. Da dasselbe sich flockig oder pulverförmig abscheidet, hat man beim Umstülpen des Kolbens Vorsicht aufzuwenden, um alles im Porcellantiegel zu sammeln.

Jüptner erreicht eine vollständige Lösung des Silbers in Salpetersäure, indem er statt der Quartation der Gold-Silberlegirung mit Silber dieselbe mit der 5 bis 8 fachen Menge Zink unter einer Colophoniumdecke zusammenschmilzt. Balling hat diese Methode weiter vereinfacht durch Anwendung von Kadmium statt Zink. Eine Quartation mit diesem Metalle ist leicht über der Lampe in einem Porcellantiegel vorzunehmen und auch auf Goldkupferlegirungen ohne vorhergehendes Abtreiben anwendbar.

Wenn es sich um die Untersuchung anderer Goldlegirungen als Gold-Silber handelt, so werden alle unedlen Metalle (Kupfer, Wismuth, Blei etc.) durch Abtreiben oder, falls sie in grösserer Menge vorhanden sind, durch Ansieden und Abtreiben verschlackt. Beim Probiren von Quecksilberamalgam destillirt man

das Quecksilber vor dem Abtreiben mit Kornblei in einer Glasretorte ab und bei goldhaltigem Eisen entfernt man letzteres vorher durch Lösen mit Salpetersäure.

Die Gegenwart von Platin verräth sich dadurch, dass die Körner der Gold-Silberlegirung nach dem Abtreiben nicht blicken, graue Farbe zeigen und von Gestalt rauh und unrund ausfallen. Bei Anwesenheit von Rhodium, Iridium und Osmium zeigen die Könige und Goldröllchen schwarze Flecken.

Palladium geht bei der Quartation durch Salpetersäure mit dem Silber in Lösung, ebenso Platin, wenn es in geringen Mengen vorhanden ist; auch in grösseren Mengen kann letzteres noch durch Salpetersäure beseitigt werden (vrgl. Seite 598). Von den übrigen Platinmetallen wird das Gold durch Lösen mit Königswasser getrennt, aus dem es mittelst Eisenvitriol gefällt wird.

Am besten ist die Trennung des Goldes von den Platinmetallen auf elektrolytischem Wege zu erreichen. Man hängt das unreine Gold in Plattenform als negative Elektrode in ein Bad aus neutraler Goldchloridlösung und benutzt ein Blech von reinem Golde als Kathode. Wegen seiner grösseren Wärmetönung löst sich bei Einwirkung des elektrischen Stromes nur Gold an der Anode, während die Platinmetalle als dunkles Pulver zurückbleiben. In der Norddeutschen Affinerie zu Hamburg wird auf diesem Wege im Grossen das feinste Gold erzeugt.

3. Goldprobe auf nassem Wege. Die Chlorationsprobe von Plattner eignet sich für sehr arme Erze, von denen grössere Mengen in Arbeit genommen werden müssen. Das todtgeröstete Probirgut wird in einen unten tubulirten Glascylinder auf ein Kies- und Sandfilter gebracht, angefeuchtet und etwa eine Stunde mit gewaschenem Chlorgase behandelt. Das gebildete Goldchlorid laugt man mit heissem Wasser aus, und fällt, nach dem Vertreiben des Chlors durch Kochen, das Gold mit Eisenvitriol aus der salzsauer gemachten Lösung, welches gewaschen, getrocknet und mit Kornblei abgetrieben wird. Statt Chlor können auch die langsamer wirkenden Agentien Brom und Jod verwendet werden. Ein grösserer Silbergehalt der Erze ist schädlich, da das entstehende Chlorsilber Gold einhüllt und der Einwirkung des Halogens entzieht.

Gewinnung des Goldes.

Allgemeines. Das Gold wird aus Erzen und Hüttenprodukten auf trockenem und nassem Wege gewonnen. Gold und Silber kommen meistens in den Erzen gemeinsam vor, indem bald das eine, bald das andere überwiegt, selten aber eins ganz fehlt. Bei den verwandten Eigenschaften der beiden Edelmetalle stimmen daher die Gewinnungsmethoden des Goldes zum Theil mit den beim Silber kennen gelernten überein. Dies gilt in Bezug auf Amalgamations- und Laugverfahren (Hyposulfitlaugung von Russel), namentlich aber hinsichtlich der Schmelzprocesse, welche grossen Theils beim Silber bereits abgehandelt sind (vrgl. Seite 485 ff.)

Die Gewinnungsprocesse des Goldes sind wie die des Silbers ausser von der Natur der Erze sehr von örtlichen Verhältnissen: von der Höhe der Arbeitslöhne, dem Preise der Brennmaterialien und Chemikalien und dem Vorhandensein von Bleierzen abhängig.

Schmelzprocesse, welche die Ansammlung des Goldes im Blei, seltener im Kupfer bezwecken, führen immer zum Ziele, welcher Art die Golderze oder goldhaltigen Materialien auch sein mögen. Die Schmelzprocesse leisten namentlich bei der Verhüttung komplexer Erze gute Dienste, aus denen bei dieser Verhüttungsart auch noch andere werthvolle Metalle gewonnen werden können.

Wenn das Gold gediegen im Schwemmlande vorkommt, so wird es am raschesten durch Waschprocesse gewonnen. Diese sind häufig mit Amalgamation verbunden und sind, obwohl grosse Verluste eintreten, in der praktischen Ausbildung, welche sie in

Kalifornien als Hydraulic Mining und Drift Mining gefunden haben, selbst bei sehr armen Materialien noch gewinnreich.

Erze, welche gediegenes Gold führen (goldhaltiger Quarz etc.) müssen zur Amalgamation durch Zerkleinerung vorbereitet werden: häufig z. B. bei der Pochwerksamalgamation oder bei der Arrastraamalgamation, nimmt man beide Operationen gleichzeitig in denselben Apparaten vor; im Uebrigen aber empfiehlt sich die Zerkleinerung durch Kugelmühlen. Soweit die Erze in Kiesen verlarvtes Gold enthalten, muss dasselbe durch Röstung freigelegt werden, wenn es durch Amalgamation gewonnen werden soll; andernfalls kann ein Theil der Kiese durch Aufbereitung als Schlich (concentrates) für Schmelz- oder Laugprocesse gewonnen werden.

Zusammengesetzte Erze (rebellious ores) eignen sich nicht für die Amalgamation und bereiten auch bei den Laugprocessen Schwierigkeiten. Ganz arme Erze taugen weder für die Amalgamation, noch für die Schmelzung. Die bei ihrer Koncentration fallenden reichen Schliche können in beliebiger Weise, die armen Schliche noch durch Laugprocesse verarbeitet werden. Am schwierigsten ist das Problem der Verhüttung für goldhaltige Erze zu lösen, wenn sie arm und zugleich unrein sind.

Da fast bei sämmtlichen Processen Legirungen von silberhaltigem Golde beziehungsweise goldhaltigem Silber gewonnen werden, so ist eine Scheidung des Goldes vom Silber erforderlich, welche gegenwärtig fast ausnahmslos auf nassem Wege vorgenommen wird.

Goldgewinnung durch Waschprocesse.

Entwicklung der Apparate. Die einfachsten Apparate zum Waschen des Goldsandes, wie ihn zahlreiche Flüsse aller Welttheile und selbst manche unserer heimischen mitführen, sind schüsselförmige Gefässe, in denen unter geschickter kreisender und schüttelnder Bewegung der taube Sand weggeschwemmt und die Goldkörnchen und Goldflitterchen allmählich koncentrirt werden, bis sie von den begleitenden Kies- und Magneteisentheilchen fast gänzlich befreit sind. Die Manipulation ist überall dieselbe, nur die Waschapparate in den verschiedenen Ländern weisen Unterschiede auf. Die Nuba-Neger in Afrika verwenden zum Waschen des Goldsandes Kürbisschalen; an anderen Punkten Afrikas wird eine hölzerne Schüssel, die Batea, von ca. 0,4 bis 0,5 m Durchmesser und flach konischer Vertiefung (ca. 5 bis 7 cm) zu demselben Zwecke gebraucht; von dort hat sie durch Negersklaven auch in Brasilien, Mexiko u. s. w. Eingang gefunden. Im Siebenbürgischen Erzgebirge behandeln die Wallachen nicht nur das Flussgeschiebe mit einem fächerförmig gestalteten Sichertroge aus Holz, sondern auch die Schliche sämmtlicher Bergerze, nachdem dieselben in höchst primitiven Pochwerken zerkleinert und auf Plachenherden — anderwärts benutzt man haarige Felle zur Anreicherung — verwaschen sind. Der koncentrirte goldreiche Schlich wird entweder als solcher zur Verhüttung gesammelt oder vorher das freie Gold durch Amalgamiren mit Quecksilber ausgezogen.

In dieser primitiven Weise wird anfangs überall gearbeitet. Als 1848 die reichen Goldseifen Kaliforniens entdeckt waren, bestand die Ausrüstung der ersten Goldgräber dort aus Hacke, Schaufel, Horn für Quecksilber und eiserner Pfanne. Der Unternehmungsgeist führte indessen bald zur Herstellung besserer Apparate, welche geeignet waren, in der gleichen Zeit ein grösseres Quantum Flussgeschiebe mit geringerer Arbeit und geringerem Verluste zu bewältigen. Im Verfolg dieser Entwicklung, welche hier kurz berührt werden mag, weil sie vorbildlich geworden ist für die spätere Ausbeutung der Goldseifen in Australien, Südafrika und Sibirien, hat die Bearbeitung der Flussablagerungen Kaliforniens während der letztverflossenen vierzig Jahre nach und nach zu grossartigen bergbaulichen und maschinellen Anlagen geführt.

Zunächst übertrug man die Koncentration des Materials zur nachherigen Bearbeitung mit der Pfanne an die sogenannte Wiege (the cradle or the rocker).

Dieser Apparat besteht aus einem kastenförmigen Troge mit einem Siebboden, auf den das Waschgut am oberen Theile unter Zuführung von Wasser aufgegeben wird. Durch wiegenförmige Bewegung unterstützt, bleibt der gröbere Kies auf dem Siebe zurück und wird gesondert ausgetragen, während der feinere Sand hindurchgeht und auf einen unterliegenden festen Boden mit Querrippen gelangt, über welche die tauben Theile allmählich zur unteren Austrageöffnung geschwemmt werden. Der hinter den Vorsprüngen sich sammelnde, angereicherte Goldsand wird mit der Pfanne weiter verarbeitet. Aus der Wiege entwickelte sich der leistungsfähigere Lange Tom (the long Tom), ein mässig geneigter Waschtrog von etwa 14 Fuss Länge, 20 Zoll Breite am oberen und 30 Zoll am unteren Ende, wo die Steine durch ein schräges Schmiedeeisengitter zurückgehalten werden, die Trübe aber durch ein tiefer stehendes, mit Querriefen versehenes Gerinne fliesst, in welchen sich Quecksilber befindet. Das Gold amalgamirt sich mit demselben oder fängt sich auf den häufig zur Unterstützung der Wirkung aufgelegten Plachen. Zur Zeit wird die Wiege und der Lange Tom nur noch von Chinesen in ganz kleinen Betrieben benutzt.

In dem letzteren Apparat haben wir das Vorbild der gegenwärtig meilenlang entwickelten Gerinne (sluices) mit ihren verschieden funktionirenden Theilen vor uns. Das Waschgut wird am oberen Ende der schiefen Ebene aufgegeben und mit Wasser heruntergeschwemmt. Die Gerinne sind meist aus Holz hergestellt; gelegentlich aber auch in den Boden eingeschnitten (ground sluice). Sie werden mit Steinen (Fig. 171 u. 172) oder Holz gepflastert, und fangen in ihrem oberen — innerhalb des „Sturzhauses" (dump-house) liegenden — Theile das grobe sogenannte

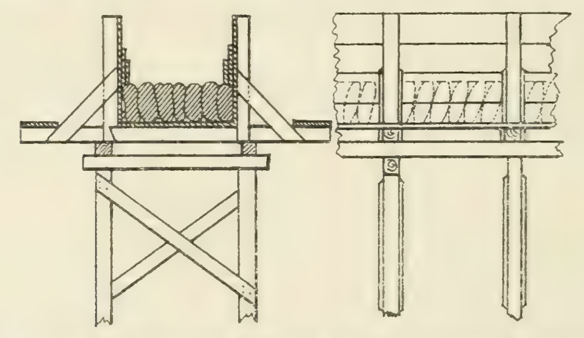


Fig. 171 u. 172. Gerinne zum Auffangen des Goldes mittelst Quecksilber.
Querschnitt. Seitenansicht.

Freigold auf. Diese Strecke pflegt dann doppelt ausgeführt zu sein, um beim täglichen Reinigen den Betrieb ununterbrochen fortsetzen zu können. Weiter unten sind dann Querrippen und Querriefen mit Quecksilber zum Auffangen des feineren Goldes angeordnet. Das Gerinne wird mit einem Gefälle von 1 : 25 dem Ablagerungsplatze (dump) zugeleitet, und schmiegt sich dem Gelände in Serpentinen an. An geeigneten Punkten, so oft es das Terrain gestattet, wird ein Theil der Trübe seitwärts in einen flachen Schlammfang (undercurrent) von grosser Fläche und geringem Gefälle abgezogen, wo die feineren Gold- und Amalgamtheilchen sich absetzten, um besonders behandelt zu werden. Dieser Schlammfang entleert sich in einen Kasten (drop box), in welchen auch der übriggebliebene Strom des Hauptgerinnes fällt. Von hier aus setzt sich dieses in tieferem Niveau fort. Ueber dem ersten dieser Kasten, welche an Wendepunkten des Gerinnes und an Abhängen, wo sich Material ablagern kann, angeordnet sind, liegt ein schräges Gitter (grizzly). Dieses scheidet aus dem Strome die gröberen Steine aus, welche das Gerinne belasten, das Pflaster zerstören und das Amalgam aufbrechen (Egleston, „Metallurgy of Siver, Gold and Mercury in the United States." Bd. II.)

Von Zeit zu Zeit wird das Amalgam aus dem Gerinne herausgenommen.

Hydraulischer Abbau. (Hydraulic Mining.) Das Gerinne, welches bei aller Einfachheit sehr leistungsfähig für armes Waschgut ist, nimmt ein grosses historisches Interesse für sich in Anspruch, denn aus seiner Anwendung ist der hydraulische Minenbetrieb hervorgegangen, dem Kalifornien nach Egleston's Meinung mehr verdankt als den übrigen Erfindungen für Bergwerks- und Hüttenbetrieb zusammengenommen.

Der hydraulische Minenbetrieb, der übrigens nach den Schilderungen des Plinius, dessen Zeugnis die Ueberreste von Gräben, Dämmen und künstlichen Reservoiren unterstützen, schon im Alterthum in gewisser Art von einer betriebsamen Bevölkerung in Spanien ausgeübt worden ist, von welcher ihn die Römer kennen lernten, kam im Frühjahr 1852 in Kalifornien auf. Der unbekannte Erfinder, ein unternehmender Goldgräber, leitete, um ein grösseres Quantum Waschgut zu bewältigen, an der Berglehne hin Wasser in ein Fass, von dessen Boden er es durch einen ledernen Schlauch mit zinnernem Mundstück gegen die goldführende Kiesbank spritzte. Hierdurch lockerte er das Waschgut in der bequemsten Art für sein Gerinne auf und fand bald Nachahmer. Statt der ledernen Schläuche wurden solche aus Segeltuch und später eiserne Röhren eingeführt. Hierdurch wuchs die Leistungsfähigkeit der Wasserstrahlen ganz ungemein, da man den hydrostatischen Druck bis zu Hunderten von Fussen steigern konnte.

Die oberflächlichen Ablagerungen goldführenden Materials (placers) in Kalifornien gingen bald zur Neige, besonders als die Apparate sich vervollkommneten. Als man tiefer ging, wuchsen die Schwierigkeiten, und man fand das Material zu arm für Handarbeit allein. In allen diesen Fällen war die hydraulische Goldgewinnung, für welche das Wasser oft sehr weit herbeigeholt werden musste, noch so lohnend, dass seit ihrer Erfindung von 160 Millionen Dollars, dem gesammten Aufwande für Bergwerke in Kalifornien, hundert Millionen für dieselben investirt worden sind. (Egleston II, 96).

In Kalifornien spielen die Ablagerungen von Flüssen aus vergangenen geologischen Epochen (dead rivers) eine grössere Rolle als die jüngeren Flussgeschiebe. Alle diese meist unterirdischen Seifenlager (deep placers) werden auf der westlichen Abdachung der Sierra Nevada gefunden, wo Lavaströme der Pliocen-Periode grosse Flächen des Landes mit ihren Flüssen und Seen viele Hunderte, gelegentlich sogar Tausende von Fussen hoch überdeckten. Durch diese Decke haben sich im Laufe der Zeit die neueren Flüsse tausend bis dreitausend Fuss tiefe „cañons“ ausgehöhlt. Die Erosion zerfrass zuerst die Lava, dann die von derselben bedeckten älteren Kiesablagerungen, und schnitt zuletzt das Flussbett in den darunter liegenden harten Schiefer ein. Die Sandbänke des American River z. B. gaben eine gute Ausbeute an groben Goldkörnern, und die Goldsucher entdeckten bald, dass die Quelle seines Reichthums 2000 Fuss über dem neuen Flussbett in den alten Kiesablagerungen am Kontakt des Schiefers und dem übergelagerten vulkanischen Material zu suchen sei (Egleston II, 337).

Nicht alle älteren Ablagerungen sind von den geologischen Umwälzungen betroffen worden. Man findet sie am Fusse der Sierra als wellenförmige Hügel, und bis zu Meereshöhen von 3500 Fuss als isolirte Kuppen von grösserer oder geringerer Ausdehnung, aber offenbar einen Theil eines Flusslaufes bildend, welcher nicht von Lava überdeckt, theilweise weggewaschen ist. Dazu kommen noch die Neuablagerungen der durch Erosion zerstörten älteren Ablagerungen. Häufig findet sich goldreicher Kies in einer Mächtigkeit von zwei bis acht Fuss auf dem Unterfelsen abgelagert, überdeckt von mächtigen Schichten unhaltigen oder armen Sandes. — Aehnliche Verhältnisse finden sich auch in anderen Staaten der nordamerikanischen Union, und besonders in Victoria in Neuholland.

Man schätzt das Areal der alten goldhaltigen Ablagerungen auf zweihundert englische Quadratmeilen (518 Quadratkilometer) und ihre Länge auf 350 Meilen (563 Kilometer).

In diesen Flussgeschieben findet sich neben Gold gelegentlich Platin, Osmiridium, Diamant, Rubin, Zinnstein und mancherlei Mineralien, die man im Seifengebirge antreffen kann.

Aus dem Gesagten ergiebt sich jetzt die Art des Grossbetriebes fast von selbst. Die mächtigen Ueberdeckungen von Lava oder unhaltigem Geschiebe können nicht beseitigt werden. Eine Ausbeutung der reichen Lager darunter durch Schachtbetrieb wird sich nur in seltenen Fällen lohnen; man sucht sie deshalb durch Erbstollen zu lösen. Von der richtigen Ansetzung dieser oft meilenlangen Stollen hängt der ganze Erfolg ab, und die gesammten Verhältnisse der Ablagerung müssen darum vorher auf's sorgfältigste (durch Bohrung) erkundet werden. Die Ablagerung wird systematisch abgebaut und der haltige Kies in den bekannten Gerinnen (sluices) durch den 7 bis 8 Fuss weiten und hohen Stollen verwaschen, wobei in einzelnen Fällen die Stollensohle als Gerinne dient.

Diese Art der Ausbeutung führt den Namen Stollenbetrieb (drift mining); aber in noch höherem Grade wie die Arbeit des Stollenbetriebes billiger ist als die des Schachtbetriebes (shaft mining), wird jene durch den eigentlichen

hydraulischen Abbau (hydraulic mining) übertroffen, durch welchen die ganz zu Tage liegenden Kiesbänke unterschiedslos durch mächtige Wasserstrahlen abgebaut werden. Nach Egleston haben die zur Verarbeitung eines Kubik-Yard (reichlich drei Viertel eines Kubikmeters: 1 Yard = 0,9144 m) goldhaltigen Kieses aufzuwendenden Löhne bei den verschiedenen Arbeitsmethoden folgende Beträge (Egleston, Bd. I. 16 und Bd. II):

Mit der Pfanne	20 Dollars
„ „ Wiege	5 „
„ dem langen Ton	1 „
Durch Stollenbetrieb	1,63 bis 0,89 Dollars
„ hydraulischen Betrieb .	0,71 „ 0,02 „

Die Pfanne handhabte ein Mann, die Wiege bedienten deren zwei, den langen Tom vier; bei den übrigen Verfahrungsarten, die dem Grossbetrieb angehören, spielen die Kosten des Wassers und die Beseitigung der Rückstände die Hauptrolle; selbst die Beschaffenheit der Arbeitsstelle fällt mehr in's Gewicht als der Halt des Waschgutes.

Die Beschaffung des zum hydraulischen Bergbau erforderlichen Wasserquantums macht bedeutende Schwierigkeiten: weil in Kalifornien der Sommer regenlos ist, müssen in künstlichen Reservoiren grosse Wasservorräthe gesammelt werden. Zahlreiche Thalsperren, deren Dämme zum Theil über hundert Fuss hoch sind, haben ein Fassungsvermögen von gegen acht Milliarden Kubikfuss. Von diesen oft in der Nähe der Schneeregion, achttausend Fuss über dem Meere, aufgestauten Seen leiten Gräben (ditches) das Wasser bis auf hundertdreiundsechzig englische Meilen (262 Kilometer), in den gewagtesten Konstruktionen an Bergwänden oder über Aquaedukte hinführend, bis zur Verbrauchsstelle. In Kalifornien und Oregon finden sich allein achthundertundsechzig solcher Leitungen. Sie endigen in einem Behälter (headbox), von dem aus sechs Zoll bis vierzig Zoll weite Röhren aus Eisenblech das Wasser mehrere tausend Fuss bis zum Bestimmungsorte führen. Dort mündet das Zuleitungsrohr in einen Vertheiler (distributor), von dem drei bis vier Zweigleitungen zu den Arbeitsstellen führen. Die durch ein Mundstück (nozzle) austretenden Wasserstrahlen stehen unter Pressungen bis zu 450 Fuss Wassersäule und man benutzt ihre Gewalt, um den Fuss der Wände zu unterhöhlen und dieselben zu Fall zu bringen. Andere Strahlen schaffen das Material weiter zum Gerinne, wo es verwaschen wird. Wenn die Wände über 100 Fuss hoch sind, baut man sie etagenförmig ab, und wo die Bänke mit einem natürlichen Cement verkittet sind, arbeiten Sprengungen mit fünfzehnhundert bis zweitausend gleichzeitigen Schüssen dem Werk des Wasserstrahles vor. Auch bei dem Stollenbetrieb wird diese Art des hydraulischen Abbaues nach Möglichkeit angewandt.

In der Konstruktion der „giants“ oder „monitors“ genannten Mundstücke suchte man in verschiedener Weise die nicht zu entbehrende horizontale und vertikale Beweglichkeit zu erreichen. Die Figur 173 zeigt eine der gegenwärtig ge-

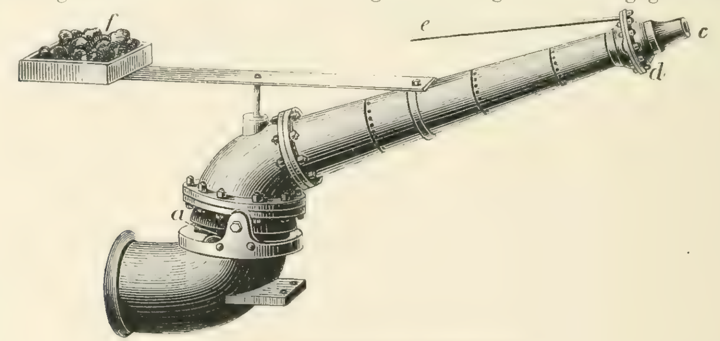


Fig. 173. Hoskins' single-joined giant.

bräuchlichsten, sich für hohen Druck eignenden und doch durch Leichtigkeit ausgezeichneten Konstruktionen, den „Hoskins' single-joined giant“. Die horizontale Beweglichkeit des mittelst eines Gegengewichtes *f* balancirten Mundstückes wird durch Reibungsräder *a* unterstützt; die vertikale erfolgt um Zapfen. Die beliebige Bewegung des Monitors in beiden Gelenken wird durch die Reaktion des austretenden Wasserstrahles gegen den mittelst des Handgriffes *e* bewegten Deflektor *cd* bewirkt.

Als Beispiel mögen einige Verhältnisse der günstig gelegenen Grube „North-Bloomfield“ in Kalifornien erwähnt werden. Diese und andere Gesellschaften bearbeiten die 100 bis 300 Fuss mächtigen Ablagerungen eines alten Flussbettes des San Juan Ridge, welches am Boden 200 und im oberen Theile 800 Fuss breit ist. Die Gerechtsame von North-Bloomfield erstreckt sich über eine Länge von 19000 Fuss, wovon der Längenfuss mit 850 Dollars bewerthet wird. Eine Bearbeitung findet schon seit 1853 statt, wo man einzelne Partien der Kiesbank von oben aufdeckte. Die Sohle derselben wurde 1874 durch einen Tunnel von 11874 Fuss Länge erschlossen. Die Anlagekosten von North-Bloomfield, einschliesslich dieses Lösungsstollens, der Wasserreservoire und der Zuleitungsgräben belaufen sich auf 3000000 Dollars. Die Pressung in der Leitung beträgt 108 Pfund auf den Quadratzoll und treibt den Strahl durch ein Mundstück von sechs Zoll Durchmesser 240 Fuss hoch. Ein solches Mundstück liefert in 24 Stunden 4212000 Kubikfuss Wasser, während der ganze Vorrath der Gesellschaft über eine Milliarde Kubikfuss beträgt. Die Kiesbank von Nord-Bloomfield ist 180 bis 300 Fuss hoch, und es müssen 12107116 Gewichtstheile verarbeitet werden, um einen Theil Gold zu erzielen, was einem Ausbringen von acht Milliontel Procent (0,000008 Proc.) entspricht. Trotz dieses geringen Haltes und der riesigen Anlage kommt der Gesellschaft die Unze (31,1 g) Gold mit Einschluss der Generalunkosten auf 9,08 Dollars zu stehen; ihr Werth dagegen beträgt 18,53 Dollars.

Die Wasserbeschaffung geschieht zum Theil durch eigene Gesellschaften (ditch companies), welche das Wasser an die Interessenten verkaufen. Im Jahre 1890 befanden sich unter 143 Wasseranlagen 40 der vorgenannten Art. Die Ausmessung der gelieferten Wassermenge geschieht nach dem sogenannten Miners' Inch. Das hiermit bezeichnete Quantum weist Verschiedenheiten auf. Dasjenige auf North-Bloomfield, nämlich diejenige Wassermenge, welche durch eine Oeffnung von 1 Quadratzoll unter sieben Zoll Druck in 24 Stunden ausfliesst, beträgt 2267 Kubikfuss, und kann als Mittelwerth betrachtet werden.

Das Amalgam wird ein bis zwei Mal im Monat aus den Gerinnen herausgenommen, sorgfältig gereinigt und der Destillation unterworfen. Die Goldverluste beim hydraulischen Abbau sind verschieden und wohl kaum genau festzustellen, da das Gold in den Ablagerungen verschieden vertheilt ist, und deren Gehalt nur durch Schätzung bekannt ist. Es ist anzunehmen, dass der Verlust nur in günstigen Fällen unter 20 Proc. beträgt, aber bis zu 50 Proc. steigen kann; auch der Verlust an Quecksilber ist sehr bedeutend. Grobe Goldkörner fangen sich naturgemäss leichter wie Goldstaub, und reiner Kies verwäscht sich vortheilhafter als solcher mit viel erdigen Beimengungen. Schon die Thatsache, dass die Rückstände, welche häufig in das öffentliche Eigenthum übergehen, wiederholt durch Yankees und darnach von Chinesen mit Vortheil verwaschen werden, zeigt, dass die Erschöpfung des Waschgutes bei der geschilderten Art der Massenverarbeitung durch Hydraulic Mining nur eine mangelhafte ist. Wenn es sich um die Gewinnung von vorwiegend sehr fein vertheiltem Golde handelt, kann die Ausbeute durch geringe Neigung der Gerinne und Einschaltung von zahlreicheren Schlammfängen vergrössert werden.

Eine grössere Sorge als das Fangen des Goldes bereitet den Gesellschaften die Beseitigung des verarbeiteten Materials. Die Betten der kalifornischen Flüsse füllten sich damit an, und Beeinträchtigung der Schifffahrt, sowie die Schädigung des Landbaues durch Ueberschwemmungen und Versandung der Felder waren die Folge. Neuerdings hat man begonnen, den Minenbesitzern eine anderweitige Beseitigung der verwaschenen Kiesmassen zur Pflicht zu machen. Wo es angeht, werden sie in einem, eventuell mit einer Thalsperre versehenen Seiten-„Cañon“ abgelagert, indem man sie mittelst der bekannten Gerinne dahin flösst, welche zur Erfüllung dieses weiteren Zweckes zu Abfuhrgerinnen ausgebildet worden sind. Viele Minen-Unternehmungen, besonders die grösseren, haben die aus den neuen Verpflichtungen erwachsenden Kosten nicht tragen können und sind geschlossen worden. Wie sich die widerstreitenden Interessen ins Gleichgewicht setzen werden und wie sich die Zukunft der hydraulischen Goldgewinnung in Kalifornien gestalten wird, ist noch ungewiss.

Goldgewinnung durch Amalgamationsprocesse.

Allgemeines. Aus sehr armem Seifengebirge können, wie wir gesehen haben, die Goldflitterchen noch durch einfache mit Amalgamation verbundene Waschprocesse, wie „hydraulic mining“, allerdings mit

grossen Verlusten, gewonnen werden, da es in hohem Grade dem Zufall anheimgegeben ist, ob ein Goldtheilchen mit dem Quecksilber in Berührung kommt oder nicht. Ein weit besseres Ausbringen — so weit es das freie Gold anbelangt — ist durch die eigentlichen in mannigfachen Apparaten ausgeführten Amalgamationsprocesse zu erzielen, wozu das Material allerdings wegen der höheren Arbeitskosten entsprechend reicher sein muss; doch können auf diese Weise immer noch verhältnissmässig arme Bergerze behandelt werden.

Die Art der Behandlung der Erze richtet sich in erster Linie nach ihrem Charakter. Das Ausziehen des Goldes durch Quecksilber beruht auf Bildung einer Legirung (Goldamalgam), welche sich im überschüssigen Quecksilber auflöst; doch werden auch gröbere Goldkörner vom Quecksilber durch Amalgambildung an der Oberfläche mechanisch festgehalten, welcher Vorgang um so leichter Platz greift, als das Gold vermöge seines hohen specifischen Gewichtes gegen Quecksilber (19,3 gegen 13,6) leicht in diesem untersinkt. Bergerze, welche lediglich metallisches Gold enthalten, eignen sich vorzüglich für die Amalgamation, nur ist die Vorbedingung für deren vollkommenes Gelingen eine weitgehende Zerkleinerung des Erzes und eine innige Mischung des Erzmehls mit dem Quecksilber, damit sämmtliche Goldtheilchen aufgeschlossen werden und Gelegenheit finden, sich mit jenem zu verbinden. Dem letzteren Punkte, der Mischung, muss um so mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden, je reicher das Gold an Silber ist, denn schon bei einem Silbergehalte von zwei Drittel ist das Volumgewicht der Gold-Silberlegirung so weit gesunken, dass sie auf dem Quecksilber schwimmt. Bei weiter steigendem Silbergehalt mehren sich die Schwierigkeiten (vrgl. Seite 562).

Wenn das Gold vererzt (verlarvt) vorkommt, wie dies ganz oder zum Theil in kiesigen Erzen der Fall ist, muss es vor der Amalgamation in den metallischen Zustand übergeführt werden. Dies geschieht entweder direkt durch oxydirende bezw. chlorirende Röstung oder auf dem Umwege durch eine lösliche Verbindung, aus welcher es durch Metalle (Quecksilber, Kupfer, Eisen etc.) metallisch ausgeschieden wird. Eine vollständige oder theilweise Ueberführung in den löslichen Zustand findet durch Behandlung der Erze auf nassem Wege mit Chlor beziehungsweise Brom oder durch zersetzende Einwirkung von Reagentien wie Kochsalz, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, Cyankalium u. s. w. statt. Die Anwendung der chlorirenden Röstung — wo doch zur Ueberführung in den metallischen Zustand die oxydirende Röstung genügte — und ebenso der Gebrauch von Reagentien für den Fall, dass das Gold gediegen in den Erzen vorkommt, hat noch den weiteren Zweck, gewisse Verlustquellen zu vermeiden, von welchen unter Pochwerksamalgamation ausführlich gesprochen werden soll.

Die Zerkleinerung und Amalgamation der Erze findet entweder in denselben Apparaten statt, wie dies bei der Arrastra- und der Pochwerksamalgamation der Fall ist, oder beide Operationen werden in getrennten Apparaten vorgenommen. In letzterem Falle dienen zur Zerkleinerung: Walzwerke, Kollergänge, Kugelmühlen, Pochwerke u. s. w. und zur Amalgamation: Fässer, Quickmühlen und Amalgamatoren der verschiedensten Art.

Im kleinen Betriebe und bei der Anquickung angereicherter Sande und Freigoldfunde werden eiserne und steinerne Mörser oder hölzerne Tröge benutzt, z. B. in Ungarn und Siebenbürgen. Man fügt unter Erwärmen, oft schon bei der Zerkleinerung, allmählich die doppelte Menge des vorhandenen Goldes an Quecksilber hinzu und rührt mit einem hölzernen Stösser so lange durch, bis die Bildung des Amalgams beendigt ist. Dasselbe wird dann durch sorgfältiges Waschen gereinigt, durch Leinwand gepresst und destillirt. Neuerdings beginnt man die beschwerliche Arbeit des Freigold-Ausstossens durch Kugelmühlen verrichten zu lassen.

1. Arrastraamalgamation. Die Arrastra oder Schleppmühle dient in Central- und Südamerika zur Vorbereitung der Silbererze für den Patioprocess. Enthält das Erz verlarvtes Gold, so wird dasselbe theilweise, doch selten in scheidewürdiger Menge, mit dem Silber ausgebracht; gediegenes Gold kann aber durch einen Quecksilberzusatz in der Arrastra für sich gewonnen werden (vrgl. S. 511 u. 515). Ausser zu dieser mehr nebensächlichen Extraktion des Goldes, welche bei allen Silberamalgamationsprocessen stattfindet, wird die Schleppmühle, trotz ihrer unbeholfenen Langsamkeit zur Verarbeitung eigentlicher Golderze angewandt, weil sie das beste Ausbringen giebt, besser selbst als Laugprocesse, wenn es sich nicht um ganz arme Erze handelt. Egleston theilt in Bezug hierauf als extremen Fall mit („Metallurgy of Silver, Gold and Mercury in the United States", Bd. I, Einleitung), dass bei Bearbeitung desselben Erzes mit der Arrastra täglich 50 bis 60 Dollars, dagegen mit einem gut eingerichteten Pochwerke nur 15 bis 20 Dollars erzielt werden konnten. Dies günstige Resultat ist der durch reibende Wirkung bis zur Feinheit des Schlammes gehenden Zerkleinerung in der Arrastra zuzuschreiben, wodurch die feinsten Goldtheilchen blosgelegt und zur Berührung mit dem Quecksilber gebracht werden. Wegen dieser guten Eigenschaften hat der Apparat im Westen der Vereinigten Staaten v. N.A., wo er durch das Pochwerk gänzlich verdrängt war, neuerdings wieder Eingang gefunden. Er wird dort nicht in der ursprünglichen Form, sondern in Eisenkonstruktion mit Stahlboden ausgeführt. Die Mittelachse erhält einen maschinellen Antrieb. Zur Massenverarbeitung ist der Apparat allerdings nicht geeignet und seine Verwendung erstreckt sich deshalb nur auf kleinere Betriebe und auf die Aufarbeitung von Rückständen, z. B. der grossen Gesellschaften vom Comstock-Gange. Im Jahre 1890 waren auf 32 Werken 111 Schleppmühlen in Betrieb, von denen ein grosser Theil die Pochwerkstrübe verarbeitete.

Aus der Arrastra der Mexikaner und der Kesselamalgamation der Chilenen und Peruaner entwickelte sich die nordamerikanische Pfannenamalgamation mit ihrer bedeutenden Leistungsfähigkeit. In Europa bildete sich etwas früher die Fässeramalgamation aus. Von diesen vornehmlich der Silbergewinnung dienenden Methoden findet ausser der vorerwähnten nur die Amalgamation in rotirenden Fässern für eigentliche Golderze Anwendung.

2. Fässeramalgamation. In Brasilien zu Morro Velho verarbeitet man in rotirenden Fässern ungeröstete Kiesschliche, um ihnen das mit etwa ein Viertel Silber legirte metallische Gold zu entziehen. Die Fässer werden mit 50 Pfund Quecksilber, 16 Kubikfuss Schlich und so viel Wasser beschickt, dass ein dickflüssiger Brei entsteht. Wenn sie 24 Stunden in langsamer Rotation um ihre horizontale Achse erhalten sind, verdünnt man den Brei mit Wasser und entleert dann die Trübe in einen Bottich. Nachdem sich Quecksilber und Amalgam grösstentheils gesammelt haben, führt man ihre vollständige Trennung vom Schlich durch Verwaschen über Quecksilber herbei.

Hiermit verwandt ist das von J. Weirich aus Strassburg angegebene Verfahren. Der Apparat ist in Form eines liegenden halben Cylinders aus Cement hergestellt, auf dessen Boden sich 125 kg Quecksilber befinden. Eine mechanisch nahe am Boden hin und herbewegte flache Schiene hält dieses und den dünnflüssigen Erzbrei (0,5 ts Erzmehl und 2,5 ts Wasser) 4 bis 5 Stunden in beständiger Bewegung. Das Verfahren steht zu Gura Rosi bei Abrudbánya in Ausübung und giebt gute Resultate. Das Quecksilber sammelt sich leicht und der Quecksilberverlust ist sehr gering.

3. Pochwerksamalgamation. Die ausgebreitetste Anwendung zur gleichzeitigen Zerkleinerung und Amalgamation von Golderzen hat das Pochwerk gefunden. Die grösste Rolle spielt es in den westlichen Staaten der nordamerikanischen Union, dann ist es in Australien, in Siebenbürgen und anderen Ländern in Gebrauch und neuerdings sind bei dem raschen Aufschwung der Goldproduktion in der Südafrikanischen Republik seit 1887 die Goldminen des Witwatersrands mit zahlreichen Pochwerken ausgestattet worden.

Für die Massenverarbeitung ist das Pochwerk der berufenste Apparat und obgleich das Ausbringen sehr zu wünschen übrig lässt, so hat es doch viele Anhänger und findet immer weitere Verbreitung, weil bei der Einfachheit und Billigkeit der Verarbeitung noch recht arme Erze mit Vortheil verpocht werden können.

a. Pochwerksamalgamation in den Ver. Staaten v. N.A. *α.* Das Pochwerk. Die amerikanischen Pochwerke haben einen hohen Grad von Vollendung erreicht. Zuerst wurde das hölzerne deutsche Pochwerk mit hölzernen Stempeln in Kalifornien eingeführt. Dort fand es grossen Anklang; aber nachdem in kurzer Zeit viele Hunderte davon erbaut waren, setzte man es allmählich in Eisenkonstruktion um, und machte es so ungleich leistungsfähiger. In dieser Form hat es als „California Pochwerk", dessen Einrichtung durch die Figuren 174 u. 175 veranschaulicht wird, den Weg in alle Welttheile gefunden. In Kalifornien arbeiten gegenwärtig auf 200 Werken etwa 3000 Pochstempel.

Gewöhnlich enthält ein Satz fünf Pochstempel *a*, welche von den Hebedaumen *b* in einen gewissen Rhythmus (3, 4, 2, 1, 5 oder 3, 5, 1, 4, 2; — 3, 4, 5, 2, 1; — 2, 4, 5, 3, 1) angehoben werden, um die Bildung gleichmässiger Schwingungen und Wellen im Apparate zu vermeiden. Mehrere solcher Sätze sind zu einer Batterie vereinigt. Der Pochtrog (mortar) *c* ist mit der Pochsohle *d* aus einem Stücke

gegossen. Oft ist sein unterer Theil des Verschleisses wegen mit Stahlplatten ausgesetzt; jedenfalls aber liegt auf letzterer ein Gussstück (die) *o*, welches den Schlag des Pochschuhs (shoe) *r* aufnimmt. Beide bestehen aus hartem weissem Gusseisen oder Stahl und können leicht ausgewechselt werden. Alle diese Theile sind aus Eisen konstruirt, das Gerüst dagegen meistens aus Holz, welches seiner Elastizität wegen dem Eisen vorzuziehen ist. Die Stempel werden in Büchsen *f* von Eichenholz geführt. Diese, entweder unabhängig

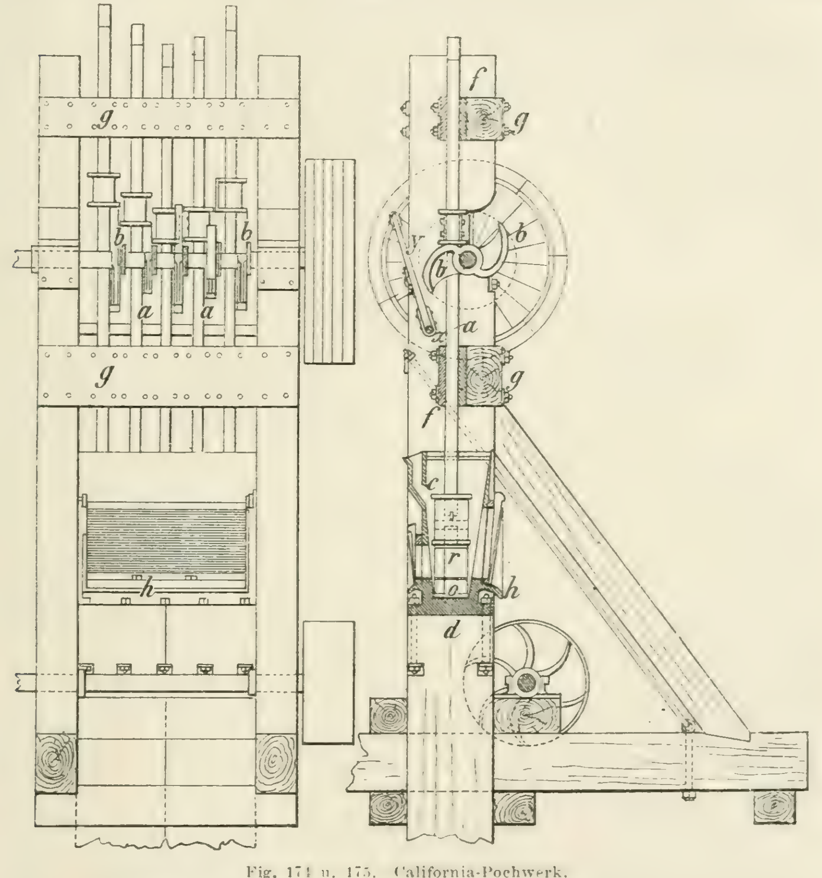


Fig. 174 u. 175. California-Pochwerk.
Vorderansicht. Querschnitt.

von einander oder aus einem Stück bestehend, sind an durchgehende Träger *g* befestigt.

Jeder Pochtrog wird durch einen von den Pochstempeln mechanisch bewegten Erzzuführer (feeder) aus einem geräumigen Rumpf gleichmässig mit Erz, und durch ein Rohr mit dem erforderlichen Wasser gespeist.

Zu erwähnen sind noch die auf einer Achse *x*, zwischen den Pochwerkständern befestigten Stützen *y*, mittels deren jeder emporgehobene Pochstempel am Hebling abgefangen und in der Schwebe gehalten werden kann.

Die Pochtröge haben ein Gewicht von zwei bis drei Tonnen, wenn sie aus einem Stücke bestehen. An einer oder an beiden Seiten befinden sich Siebe. Die grössere oder geringere Höhe derselben über der Pochwerkssohle und ihre Maschenweite ist dem Bedürfniss, ob man rasch oder langsam austragen will, und der Natur des Erzes angepasst. Eben dadurch wird auch die Hubhöhe, das Gewicht der Stempel und die Zahl der Schläge in der Minute bestimmt. Ein enger Trog mit niedrigem Sieb — wie es die Figur zeigt — hat einen raschen Austrag; ein weiter mit hohem Sieb einen langsamen Austrag. Letzteres ist für Pochwerksamalgamation wegen besseren Aufschliessen des Erzes geeigneter. Bei Verarbeitung von Golderzen ist auch im Allgemeinen ein höherer Hub erforderlich, um eine starke Bewegung des Wassers zu erzielen, da es sich nicht nur um Zerkleinerung, sondern auch um Amalgamation handelt.

In den Ver. Staaten von N.A. wechselt die Hubhöhe zwischen 100 und 225 mm, das Gewicht der montirten Pochstempel zwischen 270 und 450 kg, die Anzahl der Schläge zwischen siebenzig und hundert.

Entsprechend der Zustellung des Pochwerks überhaupt, der Feinheit des Siebes und der Widerstandsfähigkeit des Erzes, zerkleinert ein Stempel 1 bis 3 ts Erz in 24 Stunden. Jeder Stempel erfordert etwa 4 bis 5 Liter Wasser in der Minute.

Am Witwatersrand steigert man das Gewicht der Pochstempel bis zu 600 kg und erreicht Tagesleistungen von 4 bis 5 ts Erz.

Im Innern des Pochtroges werden vorne und häufig auch hinten der ganzen Länge nach, unterhalb des Siebes in schräger Lage, schmale amalgamirte Kupferplatten angebracht. Dieselben dienen dazu, einen Theil des Amalgams, und namentlich das grobe Gold, aufzufangen, bevor es von den Pochstempeln platt geschlagen wird. Unmittelbar unterhalb der Austrageöffnung schliesst sich an die „Lippe“ *h* des Pochtroges in der Breite des Siebes eine geneigte amalgamirte Kupferplatte, und daran ein Gerinne mit Vorrichtungen zum weiteren Auffangen des mit der Trübe abfliessenden Amalgams an.

Die in die Austragöffnung des Pochtroges eingefügten Siebe erhalten eine Neigung nach aussen. Sie bestehen aus Eisenblechen mit gestanzten, spaltenförmigen Löchern, die horizontal, vertikal oder schräg neben einander liegen. Geflochtene Messingdrahtsiebe sind beim Nasspochen zu wenig haltbar.

Von Zeit zu Zeit, gewöhnlich alle ein bis zwei Stunden — bei reichen Erzen noch öfter — wird zu dem Erze im Pochtroge etwa das zwei- bis dreifache des Goldgehaltes an Quecksilber gegeben. Wenn das Amalgam sich hart und bröcklig anfühlt, ist zu wenig Quecksilber da; wenn ganz weich und schlüpferig zu viel. Feines Gold verlangt mehr Quecksilber als grobes und kiesreiche Erze mehr als kiesarme. Auch mit steigendem Silbergehalt wächst der Quecksilberverbrauch. In Folge der Schläge der Pochstempel wird das Quecksilber fein vertheilt und das mit dem Erzpulver gemengte Amalgam durch den Wasserschwall gegen die Siebe und die Kupferplatten im Pochtroge geschleudert. Ein Theil (20 bis 90 Proc.) fängt sich auf letzteren, das übrige mit der Trübe hindurchgehende auf der äusseren Kupferplatte und in den Gerinnen, wo auch noch der Amalgamation bis dahin entgangenes freies Gold festgehalten werden kann.

Die vordere, ein Achtel Zoll dicke Kupferplatte (apron), hat eine Neigung von etwa 20° und eine wechselnde Länge von 3 bis 15 Fuss. Sie ist mit kupfernen Schrauben auf einer hölzernen Unterlage befestigt und muss sehr sorgfältig nach vorhergehendem Beizen, zur Entfernung der Fett- und Oxydtheilchen, amalgamirt werden. Häufig lässt man eine galvanische Versilberung oder Vergoldung vorangehen; auch silberplattirte Platten kommen vor.

Häufig werden statt einer einzigen Platte deren mehrere hintereinander in verschiedenen Niveaux angeordnet. Es hat dies den Zweck behufs besserer Amalgamation den glatt dahinfliessenden Strom der Trübe zu brechen und zugleich in vertieften Rinnen am oberen Ende versprengtes Quecksilber zu sammeln.

Bei der Anlage eines Pochwerks muss völlige Uebersichtlichkeit der Batterie, der Platten und der Gerinne, und auch Sicherung gegen Diebstahl angestrebt werden. Gewöhnlich vereinigt man alle Stempel in einem Gebäude in einer Reihe oder in zwei Reihen, wobei die Batterien sich gegenüber an den Langseiten oder Rücken an Rücken in der Mitte angeordnet worden. Die äusseren Kupferplatten werden alle Tage, die inneren in längeren Zwischenräumen — etwa jede Woche — durch Abschaben mittelst scharfkantiger Kautschukstücke, oder stumpfer Instrumente aus Metall vom Amalgam befreit und vor dem weiteren Gebrauche mit Cyankaliumlösung gewaschen. Die Reinigung des Amalgams und seine Destillation geschieht in der bereits früher beschriebenen Weise (vrgl. Seite 527).

Die Pochwerksamalgamation wurde in Kalifornien im Jahre 1851 zu Grass Valley begonnen und nahm einen so raschen Aufschwung, dass nach Egleston von 1860 bis 1875 in den Ver. Staaten von N.A. an 400 Werke mit etwa 4200 Pochstempeln gebaut wurden. Vor 1860 musste ein Erz 20 Dollars werth sein, um bei der Amalgamation Ueberschüsse zu liefern; jetzt verarbeitet man im grossen Durchschnitte wesentlich ärmeres Material, so dass bei Dampfbetrieb Erze von 8—10 Dollars, bei vorhandener Wasserkraft solche von 5 Dollars Werth die Tonne noch mit Vortheil zu behandeln sind.

Die ältere im Westen der Ver. Staaten v. N.A. angewandte Methode charakterisirte sich dadurch, dass man im Pochwerke grob pochte, um darauf in der Pfanne fein zu mahlen (vgl. Seite 521 ff.), was einen grossen Kraftaufwand erforderte; gegenwärtig arbeitet man vortheilhafter, indem man fein pocht und die Schliche koncentrirt, welche dann in verschiedener Weise weiter verhüttet werden. Die meisten Betriebe in Kalifornien und viele in Nevada haben Erze mit nur 1 bis 6 Proc. goldreichen Pyriten zu verarbeiten, deren Schliche 25 bis 150, selten bis 1500 Dollars die Tonne werth sind; in Colorado dagegen ist die Menge Sulfurete weit grösser und ihr Werth in den Schlichen geringer. Es haben sich diesem Verhalten entsprechend verschiedene Arbeitsmethoden entwickelt. In Kalifornien sucht man durch Anwendung enger Pochtröge, durch raschen, kurzen Schlag und grobe Siebe (vierzig Maschen auf den Längenzoll) auf rasches Austragen und damit reichliche Schlichgewinnung hinzuarbeiten; in Colorado dagegen auf möglichst vollkommene Amalgamation, indem man durch tiefe Pochtröge, langsame Bewegung, hohen Hub und feines Sieb (achtzig Maschen-Sieb) das Erz möglichst lange im Pochtroge

zurückhält. Bei letzterem Verfahren liegt die Gefahr der zu weit gehenden Zerkleinerung vor, welche mehrfache, unten weiter zu besprechende Nachtheile im Gefolge hat.

β. Behandlung der Rückstände. An die amalgamirte Kupferplatte schliessen sich schmalere Gerinne mit $^{1}/_{5}$ bis $^{1}/_{15}$ Neigung, welche die Trübe Aufbereitungsmaschinen und Klärsümpfen zuführen. Die Gerinne sind häufig nur 12 Fuss lang, zeigen aber auch Entwicklungen bis zu 800 Fuss.

Die vorderen Gerinne sind theils ebenfalls mit amalgamirten Kupferplatten, theils mit Riefen und Leisten versehen, um das Amalgam aufzufangen. Nach einer häufig getroffenen Anordnung folgen mit Plachen belegte Gerinne (blanket sluices), um die gröberen, meist goldreichen Schliche festzuhalten, und von hier wird die Trübe durch eiserne Gerinne, meist ohne vorhergehende Klassirung, Koncentrationsapparaten zugeführt. Als solche dienen Rundherde (round buddles), Schlämmgräben (launders) und die in jüngster Zeit besonders beliebten Frue Vanners, Schüttelherde mit bewegter endloser Gummiplache. Früher wurde in Kalifornien vielfach der Koncentrator von Hendy, welcher seinen Platz vor dem Plachengerinne findet, sowie der Embrey- und Triumph-Koncentrator angewandt.

Die goldhaltigen Schliche werden Schmelzprocessen übergeben oder nach dem Plattner'schen Chlorationsverfahren extrahirt, nachdem die röscheren Partien, wenn sie sehr goldreich sind, häufig in kleinen Pfannen (Knox Pan) (vrgl. Seite 527) oder in der Arrastra zerrieben und amalgamirt worden sind.

γ. Goldverluste. Der Pochwerksamalgamation sind gewisse Verlustquellen — theils mechanischer, theils chemischer Natur — eigenthümlich.

Wenn das Gold metallisch in den Erzen vorhanden ist, zeigt es sich keineswegs immer zur Verbindung mit dem Quecksilber geeignet; zum Theil ist das Eintreten dieses Zustandes eine Folge der Bearbeitung. Diese Verhältnisse sollen hier im Zusammenhange ihre Besprechung finden (vergl. Seite 570).

Bei der Pochwerksamalgamation findet ein bedeutender Verlust an Quecksilber und Amalgam statt, welches durch die Arbeit im Pochtroge in zu feine Vertheilung geräth.

Die Vertheilung des gediegenen Goldes im Erze ist eine äusserst verschiedene und geht vielfach bis unter mikroskopische Feinheit. Die Bloslegung des Goldes hängt demnach von der Feinheit der Zerkleinerung ab, mit der zugleich die Zerstäubung des Quecksilbers und Amalgams zunimmt (floured quicksiver, floured amalgam), welches sich nur sehr schwer wieder vereinigt.

Man will beobachtet haben, dass die Anwesenheit gewisser Stoffe, besonders theilweise in Brauneisenstein zersetzter Schwefelkies das Quecksilber „krank" (sick) mache, d. h. die Bildung einer schaumigen Masse veranlasse, welche leicht vom Wasser fortgerissen wird. Auch bei zunehmendem Silbergehalt der Erze bildet sich ein so leichtes und schwammiges Amalgam, dass grosse Verluste entstehen und nur wenig Silber im Pochtroge gefangen wird. Für goldhaltige Erze, welche viel Silber, Blei oder Antimon enthalten.

ist deshalb die Pochwerksamalgamation zu verwerfen (Egleston. Bd. **I**, 26).

Ein Ueberzug von Fett, welches z. B. als Schmiermaterial von den Führungen der Pochstempel in den Pochtrog gelangen kann. vereitelt die Benetzung mit Quecksilber; auch schon unreines Wasser kann diese Wirkung haben.

Die Regelung des Wasserzuflusses nach Menge und Geschwindigkeit ist von grosser Bedeutung: auf der einen Seite muss die Oberfläche der Gold und Amalgamtheilchen von feinem Schlamme freigespült werden, andererseits haben die feinen Goldtheilchen Neigung, auf dem Wasser schwimmend mit fortgeführt zu werden (float gold). Besonders der feine Schlamm von Mineralien, welche sich fettig anfühlen, wie Thonerde- und Magnesiasilikate, verhindert die Berührung des Goldes mit dem Quecksilber.

Eine andere Quelle des Verlustes ist in einer molekularen Veränderung des Goldes begründet. Durch Hämmern wird das Gold hart und elastisch, und schwimmt, nach Egleston, in diesem Zustande lange auf Quecksilber, ohne angegriffen zu werden (Bd. **II**, 586). Derselbe zeigt auch, dass die Einwirkung der Schläge bei der Pochwerksamalgamation genüge, um Goldkörnchen der Amalgamation zu entziehen.

Sehr häufig treten Verluste dadurch ein, dass das Gold Ueberzüge hat, welche die Amalgamation verhindern. In Nordamerika nennt man es allgemein rusty gold (rostiges, schmutziges Gold). Diese Ueberzüge haften dem Golde entweder von Natur an oder sie bilden sich während der Behandlung. Da sich die Erscheinung häufig zeigt, wenn Gold mit den Verwitterungsprodukten von Schwefelkies (Brauneisenerz) zusammen vorkommt, so gewinnt die Ansicht von Fuchs (D. Bd. **144**, 129) Bedeutung, der künstlich solche Ueberzüge durch Erhitzen von Blattgold mit reinem Eisenoxyd erzeugte, dass es sich um eine ähnliche Verbindung handle, wie sie das Zinnoxyd im Cassius'schen Goldpurpur eingeht. Ausserdem wirken aber auch Schwefeldämpfe, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff in der Art, dass das Gold seine Amalgamationsfähigkeit verliert.

Von besonderer Tragweite ist die von Egleston (Bd. **II**, 591) untersuchte Bildung von rusty gold beim Rösten gewisser Goldverbindungen. Das aus dem Sulfid erhaltene Gold amalgamirt sich leicht; anders aber liegt die Sache, wenn Schwefel und Arsen oder Antimon gleichzeitig vorhanden waren (goldhaltiger Arsenkies, Antimonglanz). Zweifellos wird das Gold bei der Röstung frei; doch auch nach der Röstung kann aus solchen Erzen durch Amalgamation nur ein Theil des Goldes gewonnen werden. Auch bei Gegenwart von Bleiglanz und Zinkblende soll ähnliches der Fall sein. Bei künstlichen Produkten der ersten Art ist es nicht anders. Egleston hat bei einem Versuche schwammiges Freigold mit Arsenkies ($FeS_2 + FeAs_2$) zusammengeschmolzen, aber nach der sorgfältigsten Röstung nur ein Drittel bis ein Viertel des Goldgehaltes durch Amalgamation daraus erhalten können.

Dieser Ueberzug kann durch Einwirkung gewisser Chemikalien, besonders durch Chlor oder durch Reiben entfernt werden. Nach dem Vorhergesagten erklärt sich die Ueberlegenheit der Arrastra in Bezug auf das Ausbringen gegenüber dem Pochwerk.

Die Kosten der Pochwerksamalgamation betragen in Kalifornien durchschnittlich 1,50 Dollars (ca. 6,30 Mark). Genauere Erhebungen über die bei derselben eintretenden Verluste sind auf einem der bestgeleiteten Werke in Kalifornien gemacht worden (Report of Mr. G. F. Deetken, Grass Valley, Nevada County). Darnach hatte das verarbeitete Erz einen Werth von 68,67 Dollars die Tonne; durch Amalgamation wurden 47,40 Dollars und in den Schlichen 2,50 Dollars zusammen 49,90 Dollars (72,7 Proc.) ausgebracht. Der gesammte Verlust belief sich auf 18,77 Dollars oder 27,3 Proc., wovon 3,2 Proc. (2,28 Dollars) auf das weggeschwommene Gold und 24,1 Proc. (16,49 Dollars) auf die Abgänge entfielen. Das Gold befand sich in den Erzen in so feiner Vertheilung, dass es für das Auge nicht sichtbar war.

b. **Pochwerksamalgamation am Witwatersrand.** In der südafrikanischen Republik, nahe der Hauptstadt Pretoria, werden seit etwa acht Jahren mächtige Lager von goldführenden Konglomeraten auf einer streichenden Länge von etwa 18 km ausgebeutet. Unter den Hauptflözen: North Reef, Main Reef und South Reef ist das Main Reef durchschnittlich das mächtigste (bis 10 m) aber goldärmste; das South Reef das schwächste und zugleich reichste. Zwischen diesen Haupt-Reefs liegen noch die sehr wenig mächtigen aber sehr reichen „leaders". Im grossen ganzen enthalten die Erze des Witwatersrand 15,5 dwts (24,1 g) Gold auf die Tonne, wovon 55 bis 60 Proc. (ca. 9 dwts zu 1,555 g) durch Pochwerksamalgamation ausgebracht werden. Gegenwärtig gelangen jährlich über 3 Millionen Tonnen zur Verpochung. Die Pochwerke am Witwatersrand sind alle nach dem Typus des California Pochwerks gebaut. Im Juni 1892 waren dort 1200 bis 1300 Stempel im Betriebe; im Oktober 1894 war deren Zahl bereits auf 2500 gestiegen. Ihre Leistungsfähigkeit bewegte sich zwischen 2 bis 5 ts für den Stempel in 24 Stunden. Aus den Pochwerksabgängen koncentrirt man auf einem Theil der in Betrieb befindlichen 54 Werke durch Verwaschen mittelst Frue Vanners 1 bis 3 Proc. Schliche, mit einem Goldgehalte von 150 bis 250 g auf die Tonne. Diese Schliche werden nach dem Chlorationsverfahren von Plattner verarbeitet (vrgl. Seite 572). Die Abgänge, sowohl die von den Herden wie die direkt nach dem Verpochen fallenden, sondern sich in den Sümpfen in ca. 60 Proc. gröbere Mehle (tailings) und ca. 40 Proc. Schlämme (slimes). Von diesen werden die ersteren mit 8 bis 11 g Gold nach dem Mac Arthur-Forrest-Verfahren mit Cyankaliumlösung ausgelaugt (vrgl. Seite 577); die letzteren mit 6 bis 8 g Gold, welche man wegen technischer Schwierigkeiten noch nicht verlaugen kann, sammeln sich einstweilen auf der Halde an. Ein Theil der Werke (z. B. die „Langlaagte Estate and G. M. Co." und die „Crown Reef G. M. Co.") beginnt jetzt nach der sogenannten „direkten Methode" zu arbeiten, d. h. die Pochwerkstrübe durch hydraulische Separatoren, eine Art Spitzkasten, mittelst eines aufwärts gerichteten Stromes klaren Wassers in Schlämme und Mehle zu trennen. Letztere gehen alsdann direkt in die Laugbottiche.

c. **Pochwerksamalgamation in Siebenbürgen.** Im siebenbürgischen Erzgebirge sind seit wenigen Jahren eine Anzahl von eisernen Poch-

werken mit Pochtrogs- und Kupferplattenamalgamation ganz nach amerikanischem Muster errichtet worden. Viele eiserne Pochwerke aber leiten die Pochtrübe durch Amalgamationsschalen (Fig. 176), wobei Pochtrogsamalgamation nicht ausgeschlossen ist. Daneben sind von den früher ausschliesslich benutzten hölzernen Pochwerken noch sehr viele in Thätigkeit, unter denen besonders die dem Kleinbetriebe der Wallachen dienenden (Bauernpochwerke) bemerkenswerth sind. Um Verespatak finden sich in den Gebirgsthälern über zehntausend Stempel dieser äusserst primitiven Zerkleinerungsapparate, welche aber nicht alle mit gleichzeitiger Amalgamation betrieben werden.

Auf den Pochwerken der Harkort'schen Gesellschaft zu Brad und Kristior, deren Einrichtung der Verfasser durch eigenes Studium und durch freundliche Mittheilungen der Direktion genauer kennen zu lernen Gelegenheit hatte, arbeiten etwa vierhundert grösstentheils eiserne Pochstempel. Die älteren hölzernen Stempel wiegen 120 kg, führen in der Minute 58 Schläge von 9 Zoll Hubhöhe und zerkleinern in 24 Stunden durchschnittlich 0,8 ts; die grossen eisernen leisten das doppelte bei 90 Schlägen von 7 Zoll Hubhöhe. Den Batterien, die mit Pochtrogsamalgamation arbeiten, sind ungarische Mühlen vorgelegt. Die eisernen Pochwerke sind zwar aussen mit kurzen Kupferplatten versehen; diese dienen aber nur dazu, die Quecksilberzugabe im Pochtroge zu regeln. So oft sich auf der äusseren Platte Amalgam zeigt, wird so viel Quecksilber zugegeben, bis das Amalgam verschwindet und die ersten Quecksilberperlen sich zeigen.

Die im siebenbürgischen Erzgebirge zum Verpochen gelangenden Erze sind verhältnissmässig arm im Vergleiche mit den amerikanischen und afrikanischen Erzen. Jeder Pochtrog bedarf etwa 20 kg Quecksilber im Monat. Die Quecksilberverluste bei der Amalgamation sinken im Winter besten Falles auf 10 g und steigen im Sommer höchstens auf 25 g auf die Tonne Erz. Die späteren Verluste bei der Reinigung und Destillation des Amalgams sind minimal.

Nachdem die Trübe die Amalgamatoren passirt hat, werden die Rückstände auf Rund-, Stoss- und Kehrherden angereichert; auf anderen Werken sind die Frue Vanners sehr beliebt. Es fallen etwa 0,3 bis 3,5 Proc. (auf anderen Werken bis zu 10 Proc.) Schliche von wechselndem Gehalt. Sie bestehen grösstentheils aus Eisenkies, dem etwas Zinkblende und Bleiglanz, sehr wenig Kupferkies, mitunter auch Antimonglanz und von eigentlichen Silbererzen gelegentlich Pyrargyrit und Fahlerz beigemengt sind.

Vom Goldgehalt der Erze werden bis zu 80 Proc. (im grossen Durchschnitt etwa 60 Proc.) durch Amalgamation, vom Silber aber ein weit geringerer Antheil ausgebracht und zwar werden 85 Proc. des Amalgams im Pochtroge (einschliesslich der vorgelegten amalgamirten Kupferplatte) 12,5 Proc. in den Amalgamirmühlen und 2,5 Proc. beim Reinigen der Plachenschliche gewonnen. Im Oktober und November 1890 zeigte das Rohgold 707 g Gold und 285 g Silber im Kilogramm und im Jahresdurchschnitt für 1889/90 betrugen die gesammten Pochkosten — den Aufwand für Materialien, Reparaturen und Krafterzeugung im Pochwerke, sowie die Schlichgewinnung und die weitere Behandlung des

Amalgams eingeschlossen — 1,08 Gulden (ca. 1,95 Mark) auf die Tonne verpochtes Erz. Dieselben steigen auf anderen Werken bis zu 3 Gulden.

4. **Die Huntington Mühle.** Einer Maschine, welche Zerkleinerung und Amalgamation verbindet und weitere Verbreitung gefunden hat, der Huntington Mühle, mag hier kurz Erwähnung geschehen. Dieser Apparat eignet sich für kleinere Betriebe und steht hauptsächlich in Amerika im Gebrauch, hat aber auch im siebenbürgischen Erzgebirge und zu Kremnitz in Ungarn Eingang gefunden, und vereinigt in gewisser Weise die Wirkung des Walzwerks mit der der Arrastra. Auf eisernem Boden ist ein flacher Stahlring aufgesetzt, gegen den vier vertikal in Drehzapfen an einem oberen Laufring aufgehängte Walzen bei der Rotation angepresst werden, welche das von Scharreisen vertheilte Erz theils durch Druck, theils durch Reibung auf einen beliebigen Grad von Feinheit bringen. Die Walzen (shoes) streifen etwa einen Zoll über dem Boden hin, auf dem sich Quecksilber befindet. Das Austragen findet durch Siebe oberhalb des Stahlrings in ein aussen gelegenes Gerinne statt. Die Huntington Mühle ist billig in der Anlage und hat einen wesentlich geringeren Kraftverbrauch als das Pochwerk. Während ein Pochstempel 2 bis 3 Pferdekraft benöthigt, braucht eine Huntington Mühle mit einer täglichen Leistung von 20 ts 6 Pferdekraft. Als weitere Vortheile werden ihr nachgerühmt, dass sie das Quecksilber weniger zerstäubt, und dass durch sie auch das schwimmende Gold (float gold) amalgamirt wird.

5. **Amalgamatoren.** Den Amalgamatoren fällt die Aufgabe zu, die Trübe des in anderen Apparaten zerkleinerten Erzes zu entgolden. Manche von ihnen sind indessen so eingerichtet, dass sie das Erzpulver noch weiter zerkleinern, wie wir es bei der Arrastra, der Pfanne und anderen kennen gelernt haben.

In den früheren Tagen Kaliforniens, wo die mangelhaften Verkehrsverhältnisse die Anwendung anderer rationellerer Processe ausschlossen, ging man nur darauf aus, dem Erze mit den einfachsten Mitteln rasch möglichst viel Gold zu entziehen, unbekümmert darum, was in den Rückständen verloren ging. Damals und in gleicher Weise in anderen uncivilisirten Theilen der Erde, wo Goldlager entdeckt wurden, entsprach die Zahl der regellosen Erfindungen und Verbesserungen auf dem Gebiete der Amalgamatoren ganz dem Charakter der bunt zusammengewürfelten Goldsucher. Auch gegenwärtig noch drängen sich die Erfindungen auf diesem Gebiete und es mag genügen, einige der Haupttypen von Amalgamatoren zu beschreiben. Manche sind theoretisch wohldurchdacht, entbehren aber der für den praktischen Gebrauch erforderlichen Einfachheit.

Die Amalgamatoren sind bestimmt, die Unvollkommenheit der Apparate, in denen gleichzeitige Zerkleinerung und Amalgamation stattfindet, auszugleichen, also namentlich das Schwimmgold (float gold) zu fangen und die durch Zerstäubung des Quecksilbers und Amalgams entstehenden Verluste zu vermeiden. Ersteres wird durch entsprechende Verdünnung der Trübe mit reinem Wasser und durch die Art der Durchführung derselben durch das Quecksilber, letzteres, ausser durch zweckentsprechende Zerkleinerung, mittelst des elektrischen Stromes oder durch Einwirkung von Chemikalien ermöglicht.

Es mag hier der Platz sein, die Zerkleinerungsapparate der Golderze zu berühren. Während für grobe Zerkleinerung der Steinbrecher und für mittlere das Walzwerk ziemlich unbestritten die geeignetsten Apparate sind, herrscht in Bezug darauf, welche Apparate zur Erzeugung feiner Mehle die besten seien, eine weitgehende Meinungsverschiedenheit. In Wettbewerb treten vornehmlich: Pochwerk, Feinwalzwerk, Kollergang und Kugelmühle, von denen das Pochwerk in Bezug auf Anlagekosten, Verschleiss und Kraftverbrauch weitaus das theuerste ist. Die anderen drei Maschinen haben jede ihre besondere Wirkungssphäre und sind sämmtlich sehr leistungsfähig.

Ein sehr exakt arbeitendes Feinwalzwerk ist das von Krom (Egleston, Bd. **I**, 210 bis 225); unter den Kugelfallmühlen ist die nach Patent Jenisch hervorzuheben (B. H. Z. **1889**, 61); der Kollergang endlich wird neuerdings so ausgeführt, dass unter Zugabe von Wasser jede Feinheit des Korns erreicht werden kann (B. H. Z. 1889, No. **14** u. **15**). Für die Zerkleinerung von Golderzen hat er ausserdem die gute Eigenschaft, dass seine Wirkung zugleich eine quetschende und eine reibende ist.

Neben der Leistungsfähigkeit ist aber auch der Aufwand (Anlage, Verschleiss und Kraftverbrauch) maassgebend, und es bleibt zu berücksichtigen, ob die Art der Zerkleinerung für das zu verarbeitende Erz zweckentsprechend ist. Gerade in betreff des letzteren Gesichtspunktes wird bei der Zerkleinerung der Golderze viel gesündigt.

Bei Verhüttung der Golderze durch Amalgamation sind zwei Fälle zu unterscheiden, ob das Erz vorwiegend gediegenes Gold enthält oder vorwiegend goldreiche Kiese. Im ersteren Falle ist die weitgehendste Zerkleinerung, wie sie Pochwerk, Kugelmühle und Kollergang liefern können, die vortheilhafteste; im letzteren Falle werden bei ersterem Apparate die Kiese, welche gemeinhin spröder als die Gangart sind, auch bei grobem Austragen mehr als wünschenswerth und nöthig zertrümmert, so dass grosse Verluste bei der Koncentration der Schliche eintreten. Das Feinwalzwerk, die Kugelmühle und auch der Kollergang geben weniger Staubfeines; aber zur Erzeugung röscher Mehle sind am geeignetsten die weniger leistungsfähigen auf dem Princip der eigentlichen Mühlen beruhenden Apparate (Heberlemühle u. s. w.)

a. **Amalgamationsmühlen.** In ihrer ursprünglichen, in abgelegenen Gegenden noch hier und da vorkommenden Form bestehen die Mühlen aus Steinläufern, welche das zerkleinerte Erz noch weiter zerreiben und mit dem gleichzeitig aufgegebenen Quecksilber mischen. Ihre Leistungsfähigkeit ist nur eine geringe. Bei der tyroler oder ungarischen Mühle, welche in Oesterreich-Ungarn eine grosse Verbreitung gefunden hat, ist von einer Zerkleinerung des Erzes vollständig abgesehen. Sie dient nur zur Entgoldung der Trübe und besteht (Fig. 176) aus einer gusseisernen mit etwa 25 kg Quecksilber gefüllten Schüssel *a*, in welcher sich ein hölzerner mit eisernen Schuhen *c* armirter Läufer *b* dreht. Die Trübe durchläuft meist mehrere Mühlen nacheinander, indem sie von dem Ausfluss der ersten der in einem tieferen Niveau aufgestellten zufliesst. Bei der in der Figur dar-

gestellten Quecksilbermühle, wie sie zu Schemnitz in Anwendung steht, werden beide Läufer gleichzeitig durch dasselbe Getriebe in Bewegung gesetzt.

Der Läufer macht 12, bis höchstens 14 Umdrehungen in der Minute. Die Trübe vom Pochwerk oder einem anderen Zerkleinerungsapparat fliesst in eine trichterförmige Höhlung des Läufers und durch-

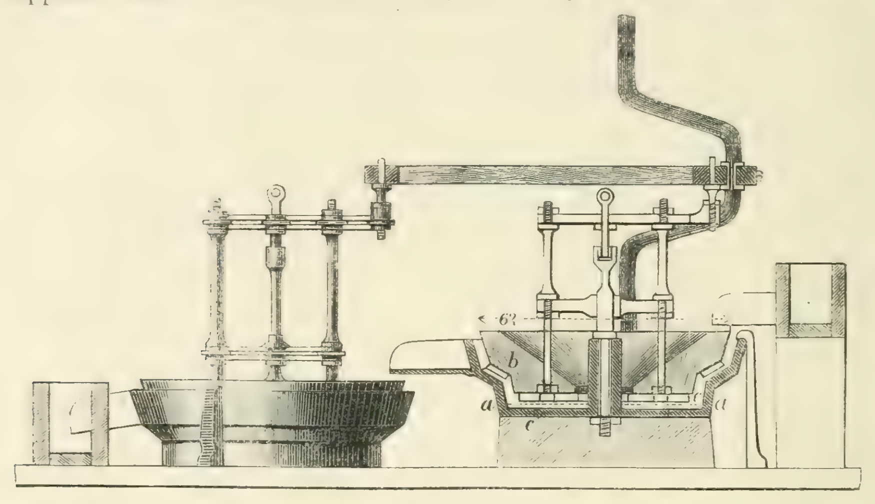


Fig. 176. Ungarische Amalgamationsmühle.

dringt bei überwiegendem hydrostatischem Drucke das in der Schüssel enthaltene Quecksilber bis zur Ausflussöffnung am Umfange der Schüssel. Durch die Reibung des Läufers und die Wirkung der radial gestellten, nahe über der Oberfläche des Quecksilbers hinstreifenden Schuhe wird die Bahn der Trübe eine spiralförmige. Man richtet bei den neueren Konstruktionen das Hauptaugenmerk darauf, die Berührung mit dem Quecksilber möglichst innig und langdauernd zu gestalten, um den Goldtheilchen reichlich Gelegenheit zur Amalgamation zu geben. Eine Modifikation dieser Mühle von Dahl (D.R.P. 44 122) zeigt einen ringförmigen Läufer, um die Geschwindigkeit der Trübe, welche übrigens wegen der geringen Druckhöhe nur gering ist, für die ganze Amalgamirungsfläche möglichst gleichförmig zu gestalten. Das Grusonwerk hat die tyroler Mühle (D.R.P. 54 140) dahin abgeändert, dass die Amalgamationsschale aus mehreren koncentrischen Ringen besteht. Der Läufer hat ebensoviele, mit Schuhen versehene Ringe, und die Trübe ist beim Durchlaufen zum häufigen Auf- und Absteigen genöthigt.

b. **Die Grass Valley Methode.** Die auf dem Idaho-Werke in Kalifornien verarbeiteten Erze führen überwiegend amalgamirbares Gold, theils in freiem Zustand, theils in Kiesen eingeschlossen. Man vermeidet die Pochwerksamalgamation vollständig und koncentrirt aus der Pochwerkstrübe in Gerinnen, welche mit Plachen belegt sind (blanket sluices), etwa 12 Proc. unreine Schliche, denen zunächst im Atwood Amalgamator das freie Gold entzogen wird. Dieser sehr einfache

Apparat besteht aus zwei, zusammen 700 bis 800 Pfund Quecksilber enthaltenden Trögen, welche in eine mässig geneigte Ebene vertieft sind. Die Schliche werden in einen Kasten am oberen Ende aufgegeben und durch einen schwachen Strahl von heissem Wasser allmählich in Fluss gebracht. Das Hingleiten des Erzbreis über die Quecksilberoberflächen, wobei die schweren Goldtheilchen in dem Quecksilber untersinken, wird bei jedem Troge durch die leicht gekrümmten eisernen Stifte einer darüber gelagerten hölzernen Walze befördert. Die Stifte streifen nahe über die Oberfläche des Quecksilbers hin. Die Drehung der Walzen und die Leitung des Wasserstrahls, so dass er nach und nach die ganze Fläche des Aufgabekastens bestreicht, wird durch maschinelle Vorrichtungen bewirkt.

Nach dem Verlassen des Atwood'schen Amalgamators werden die Schliche mit der Pochwerkstrübe durch Gerinne über amalgamirte Kupferplatten geleitet, welche in oscilirende Bewegung gesetzt sind, um die Mehle in Bewegung zu halten, und sie gelangen dann in den Eureka rubber. Dieser Apparat besteht aus einem gusseisernen Kasten, dessen Boden in die Quere abwechselnd mit 56 Zoll langen Holzschwellen und Eisenplatten belegt ist; letztere sind auf Holzunterlagen gebettet und erstere so geschnitten, dass das Hirnholz nach oben steht. Auf dieser Unterlage von Holz und Eisen wird durch ein Excenter in der Längsrichtung ein Rahmstück hin und her bewegt, in welches der Quere nach hölzerne, unten mit eisernen Reibschuhen versehene Balken eingespannt sind. Beide tragen an den Seiten amalgamirte Kupferplatten. Das Rahmstück ist mittelst Stangen oben an einen Balken aufgehängt und mittelst Schrauben verstellbar. Die Funktion dieses Apparats ist, die Sande weiter zu zerkleinern und vor allem das überzogene Gold (rusty gold) blank zu reiben, so dass es an den amalgamirten Platten haften bleibt. Von den Eureka rubbers läuft die Trübe durch ein weiteres Gerinne mit amalgamirten Kupferplatten, und dann auf verschiedene Apparate zur Gewinnung von reinen Schlichen, welche der chlorirenden Röstung unterworfen werden.

c. **Durchführen der Trübe durch Quecksilbersäulen.** Es ist eine grosse Zahl von Amalgamatoren konstruirt worden, mittelst deren eine vollständige Entgoldung der Trübe dadurch erreicht werden soll, dass man sie einen langen Weg durch eine Quecksilbersäure machen lässt. Alle diese Apparate sind für kontinuirliche Arbeit bestimmt und suchen ihren Zweck durch Anwendung der verschiedensten mechanischen Mittel zu erreichen.

Bei dem Amalgamator von Stevenot (Oestr. Zeitschr. **1879**. 248) wird die Trübe durch ein seitliches Rohr eingeführt und das Aufsteigen derselben in der Quecksilbersäule durch hydrostatischen Ueberdruck bewirkt. Bei dem zweischenkeligen Apparat von Ball (D. Bd. **240**. 206) wird das Erz von einem Rührwerk im einen Schenkel mit Wasser aufgeschlemmt und durch das im anderen Schenkel befindliche Quecksilber mittelst eines Dampfstrahlgebläses hindurchgesogen. Schill (D.R.P. 54964) lässt die Trübe aus einem Standrohr in feinen Strahlen durch die Quecksilbersäule gehen; auch Smuts, Johannesburg (Transvaal) (D.R.P. 56714) benutzt ein

centrales Druckrohr und umgibt das kugelförmige Quecksilbergefäss mit einem Dampfmantel, um die Amalgamation durch Erwärmen zu unterstützen. In gleicher Weise benutzt Trippe (Am. Pat. 308642) die hohle Achse zum Einführen der Trübe. Diese ist mit ringförmigen, horizontalen Platten versehen, welche zwischen anderen an der Gefässwand angebrachten rotiren, so dass die Trübe, langsam die Hindernisse überwindend, nach oben steigt. Eine ähnliche Anordnung zeigt der Amalgamator von Jordan (Engineering **1890**, 218). Die feine Zerkleinerung des Erzes erfolgt durch das Rollen von Kugeln in ringförmigen Rinnen, welche in oscillirende Bewegung gesetzt werden. Schon früher hatte Bellford eine derartige Zerkleinerung direkt mit Amalgamation verbunden. Neuerdings wird bei der Crawford-Mühle die Zerkleinerung mit eisernen Kugeln auf einem rotirenden Tisch vorgenommen; die Amalgamation der Trübe erfolgt in einem ringförmigen Raume darunter, welcher Quecksilber enthält. Bei dem Amalgamator von Müller (Am. Pat. 311354) wird die Trübe in einem inneren konischen Gefäss durch eine Schnecke bezw. durch schraubenförmig angeordnete Flügel nach unten durchgedrückt. Penny und Richardson in Adelaide (Süd-Australien) zerreiben in einem kastenförmig gestalteten Apparat das Erz zwischen rotirenden Platten (D.R.P. 52911, 1889) und mischen den Erzbrei mit dem Quecksilber durch Vorrichtungen, welche in dem Apparat angebracht sind.

d. **Einrühren von fein vertheiltem Quecksilber in den Erzbrei.** Der Amalgamator von Crosby (B.H.Z. **1874**, 12) soll nach Stetefeldt gute Resultate, nämlich ein hohes Goldausbringen bei geringen Quecksilberverlusten, ergeben. Der Erzbrei wird durch ein Rührwerk in einem Gefässe in Bewegung gehalten und das Quecksilber mittelst einer Brause in feiner Vertheilung darauf gesprengt. Im Niedersinken amalgamirt es sich und fliesst durch ein eisernes Rohr am tiefsten Punkte des konischen Bodens zu einem Filtrirapparate, wo eine Trennung von Amalgam und Quecksilber erfolgt. Das Quecksilber wird durch eine Cyankaliumlösung beständig blank gehalten und mittelst eines Becherwerkes zu neuem Gebrauche gehoben. Nach vierstündiger Amalgamation verdünnt man den Erzbrei und lässt ihn einen Tag ruhig stehen, so dass sich Quecksilber und Amalgamtheilchen vollständig sammeln können. Bonneth (Am. Pat. 298663) will in ähnlicher Weise das Quecksilber in Kügelchen in den Erzbrei einsprengen und zugleich den elektrischen Strom hindurchleiten.

e. **Anwendung von Chemikalien.** Die Anwendung von Chemikalien erfolgt theils bei der Vorbereitung der Erze zur Amalgamation, theils während derselben, um die Verluste an Quecksilber zu vermindern und dasselbe amalgamationsfähig zu machen.

In wie weit oxydirendes Rösten allein, wodurch das Gold zweifellos in den metallischen Zustand übergeführt wird, als Vorbereitung zur Amalgamation geeignet ist, geht aus den Untersuchungen von Egleston hervor (vrgl. Seite 563), sicherer wirkt auf alle Fälle die chlorirende Röstung (vrgl. Seite 573).

Chlorirung und Bromirung des Goldes auf nassem Wege unter

Zersetzung der geschwefelten Verbindungen mit gleichzeitiger oder nachfolgender Amalgamation eignet sich mehr für goldhaltige Silbererze und wird für eigentliche Golderze selten angewandt, weil das Goldchlorid und -Bromid leicht und billig aus wässeriger Lösung durch Eisen oder andere reducirende Substanzen ausgefällt wird.

Arnold hat mit einem derartigen Verfahren zu Leadville gute Resultate erzielt (Eng. and Ming. Journ. **33**, 236). Die Bromirung geht in geschlossenen Gefässen bei Ausschluss des Tageslichtes unter Erwärmung durch Dampf leicht von statten; es bleibt aber fraglich, ob das Mehrausbringen den Aufwand an Brom rechtfertigt.

Ausser durch mechanische Zerstäubung treten Quecksilberverluste auf durch Bildung von Quecksilberverbindungen, welche eine Haut auf dem Quecksilber erzeugen und so einerseits die Vereinigung der Quecksilbertröpfchen, andererseits die Berührung mit dem Golde verhindern. Als Gegenmittel, um das Quecksilber blank zu erhalten und damit die erwähnten Missstände zu beseitigen, amalgamirt man das Quecksilber mit Natrium bezw. Zink oder wendet Cyankaliumlösung an (D. Bd. **177**, 476; Bd. **181**, 119; Bd. **183**, 34, 391). Das Natrium wirkt direkt oder durch Wasserstoffentwicklung auf Zersetzung der Quecksilberverbindungen, wodurch die Oberfläche des Quecksilbers blank wird und nicht nur ein leichtes Zusammenfliessen seiner Kügelchen erfolgt, sondern auch die Adhäsionswirkung desselben gegen andere Metalle vermehrt wird. Ein Zusatz von 0,005 Proc. Natrium soll für diesen Zweck genügen, ein wesentlich grösserer aber schädlich wirken.

Der von Designolle vorgeschlagene Amalgamationsprocess, wonach sorgfältig abgeröstetes Erz in Fässern mit eisernen Kugeln und Quecksilberchloridlösung behandelt wird, hat sich nicht bewährt.

f. **Elektrische Amalgamatoren.** Die Wirkung des elektrischen Stromes bei der Amalgamation, wo das Quecksilber den negativen Pol und gewisse Metalle oder Kohle den positiven Pol bilden, läuft im Wesentlichen gleichfalls auf Blankhalten der Quecksilberoberfläche durch Zersetzung der sich bildenden Salze hinaus.

Schon 1869 suchten Holf und Pioche in Kalifornien auf diese Weise aus fein aufgeschlemmtem Erz, welches mit Kupfervitriol und Kochsalz versetzt war, Kupfer und Edelmetalle zu gewinnen (vrgl. Seite 26). Als Anode dienten amalgamirte Kupferplatten. Partz röstete später die Erze vor der Behandlung und benutzte Kohlenplatten als Anoden. (Lumière électrique **1884**, T. **14**, 452.)

Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass weder bei Anwendung löslicher Anoden aus Kupfer oder Eisen, noch unlöslicher aus Kohle der elektrische Strom eine zersetzende Wirkung auf das in der Flüssigkeit suspendirte Erz äussern kann; eine solche findet nur sekundär durch die an der Anode gebildeten Salze (Kupferchlorid, Eisenchlorid) oder das daselbst entwickelte Chlor statt. Aus den in Lösung gegangenen Salzen – einerlei, ob sie von der Anode oder aus dem Erze herstammen – wird der Strom die Edelmetalle, Kupfer u. s. w. an der Kathode ausscheiden, wo sie sich mit dem Quecksilber amalgamiren. Der ganze Vorgang in der obigen Form ist demnach lediglich aus dem

Gesichtspunkt der Erzverhüttung durch Elektrolyse (vrgl. Seite 41) zu beurtheilen.

Bei den zahlreichen späteren Vorschlägen tritt der Gedanke der Erzzersetzung ganz zurück und nur die Amalgamation des freien Goldes wird angestrebt, mit Ausnahme vielleicht der von Atkins gemachten, welcher mit Hülfe seines komplicirten Apparates (D.R.P. 45774) eine kontinuirliche Extraktion und Amalgamation des Erzes erreichen will.

Nach dem Verfahren von Barker (D.R.P. 22690) (D. Bd. **251**, 32), welches auch bei Abrudbánya im Siebenbürgischen Erzgebirge in Ausübung gewesen ist, wird durch die Wirkung des elektrischen Stromes die Zerstäubung des Quecksilbers zu verhütten beziehungsweise das durch die Amalgamation zerstäubte zu sammeln gesucht. Der zu diesem Zwecke benutzte Apparat hat im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit dem Atwood'schen (vrgl. Seite 568), nur sind die Quecksilbertröge untereinander sowie mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle und ebenso die zum Theil aus Kohle gefertigten Rührer mit dem positiven Pol leitend verbunden. Zu Gura Rosi bei Abrudbánya vollzog man zunächst die Amalgamation des 60° C. warmen Erzbreis in rotirenden Cylindern, deren Rührwerke noch rascher im entgegengesetzten Sinne umliefen. Die Masse wurde dann mit Wasser verdünnt und auf die sogenannten Sammeltische abgelassen, wo sich ein Theil des Quecksilbers rasch sammelte, ein anderer in der Trübe suspendirt blieb. Das erstere zog man am tiefsten Punkte des geneigten Bodens ab; das letztere sammelte sich beim Ueberlaufen über die elektrischen Tische.

Button und Weith (E.P. 10822) haben eine ähnliche Einrichtung getroffen und lassen das aufgeschlämmte Erz über einen Herd fliessen, der in Querrinnen das den negativen Pol bildende Quecksilber enthält, während Bürsten, die den positiven Pol bilden, darüber hin und her bewegt werden.

Auch der Apparat von B. Ch. Molley (Iron. Bd. XXX, 262) und der von Rae (Engin. and Min. Journ. Bd. **44**, 114) verfolgen denselben Zweck, das Quecksilber durch elektrische Erregung amalgamirungsfähig zu erhalten und die Quecksilberverluste zu vermeiden. Je „strenger" das Erz ist, d. h. je mehr es Arsen-, Antimon- und Zinkverbindungen enthält, desto „trockener", d. h. zur Bildung einer Haut und zum Zerstäuben geneigter, macht es das Quecksilber. Die Wasserstoffentwicklung, wenn man das Quecksilber zur Kathode macht, wirkt dieser unliebsamen Eigenschaft entgegen und erhält es im Zustande der „Quickheit". Bei dem Molloy'schen Apparat wird die Trübe in dünner Schicht über das Quecksilber geführt.

Gewinnung des Goldes durch Extraktionsprocesse.

Die Extraktion von Silber- und Golderzen mit Hyposulfitlösungen (nach Russel) sind bereits unter Silber abgehandelt worden (vrgl. Seite 535 ff.). Zwei für Golderze speziell geeignete Extraktionsmethoden sind die Chorations- und die Cyanidmethode.

1. **Das Chlorationsverfahren von Plattner.** Der Plattnerprocess gründet sich auf die Ueberführung des Goldes, in dem vorher chlorirend gerösteten Erze, durch Einleiten von Chlor in Goldchlorid, und Ausfällen von reinem Golde aus der wässerigen Lösung mittelst reducirender Substanzen. Das Verfahren eignet sich vor-

nehmlich für kiesige Erze bezw. Schliche. Die Verarbeitung kostet mindestens 30 Mark für die Tonne Rohmaterial und steigt je nach der Lage der Werke und der Beschaffungskosten der Chemikalien auf mehr als das doppelte. Rechnet man zu diesem im Vergleich mit den Wasch- und Amalgamationsprocessen hohen Aufwande die Gewinnungskosten des Erzes und die Generalunkosten und erwägt, dass Golderze im Werthe von 10 bis 30 Mark die Tonne weit häufiger sind als reichere, so erhellt, dass die Anwendbarkeit des Verfahrens eine beschränkte bleiben muss, wenn nicht eine Koncentration des Erzes vorgenommen werden kann. Diese bietet aber bei Gangmaterial mit wenigen Procenten fein eingesprengter Kiese oft bedeutende Schwierigkeiten, wenn sie in rationeller Weise ausgeführt werden und arme Golderze noch verhüttbar machen soll. Ein Theil der in den Erzen enthaltenen Kiese, wird aus den Amalgamationsrückständen gewonnen, und diese Schliche sind es besonders, welche dem Plattnerschen Process überwiesen werden.

Nachdem das Verfahren von Plattner seit 1848 eine Reihe von Jahren hindurch auf den Werken zu Reichenstein in Oberschlesien, zur Aufarbeitung der goldhaltigen Röstrückstände von Arsenkies in Anwendung gestanden hatte, wurde es, ohne in Europa weitere Ausdehnung gewonnen zu haben, 1858 durch Deetken in Kalifornien auf den Eureka- und Jdaho-Werken zu Grass Valley eingeführt und von ihm, sowie von den Hüttenleuten Küstel und Hoffmann, den Verhältnissen des amerikanischen Westens angepasst, wo fast nur die Schliche von der Aufbereitung der Amalgamationsrückstände nach diesem Processe verarbeitet werden. Von dort hat es sich überall dahin verbreitet, wo die Pochwerksamalgamation Eingang gefunden hat: nach Australien, Transvaal und Siebenbürgen, in letzterem Lande allerdings ohne nachhaltigen Erfolg. Allmählich haben sich mehrere Modifikationen des Verfahrens herausgebildet.

a. Röstung der Erze. Das Erz wird gewöhnlich auf einen Grad der Feinheit gebracht, dass es durch ein 40 Maschen-Sieb geht; eine weitergehende Zerkleinerung würde die Laugung zu sehr verlangsamen. Für die procentische Zusammensetzung der kalifornischen Schliche, welche überwiegend aus Eisenpyriten bestehen, mögen einige Beispiele hier folgen („Mineral Resources of United States West of Rocky Mountains", 1872, 337):

	Eureka and Idaho Mines, Grass Valley	Washington Mine, Mariposa County	Black Bear Mine, Klamath County
Kupfer	0.85	—	—
Blei	0,78	1.50	—
Gold	0.02743	0.00914	0,0137
Silber	0.0068	0.0035	0.003
Zink	—	1.34	—
Eisen	40.65	30.85	42.05
Arsen	Spur	—	21,25
Schwefel	32,80	31.33	25.10
Kieselsäure	12,64	33.30	10.35
Thonerde	0,10	—	0.85
Magnesia	3,50	—	—
Sauerstoff (Diff.)	8.65	1.67	0.38

Das Erz (oder der Schlich) wird zunächst einer oxydirenden Röstung unterworfen. Dieselbe ist sorgfältig auszuführen und bei langsam bis zur Kirschrothglut ansteigender Temperatur, um Sinterungen zu vermeiden, Todtröstung anzustreben. Schwefel, Arsen und Antimon sollen sich verflüchtigen, und ausser Gold nur noch Oxyde vorhanden sein, welche später bei der Laugung vom Chlor nicht angegriffen werden. Diesen glatten Verlauf nimmt nun die Röstung fast nie. Meist sind Stoffe zugegen, deren Sulfate sich, durch Erhitzen an der Luft, sehr schwer oder gar nicht zersetzen, wie die von Silber, Zink, Blei, Kalk, Magnesia. Man schliesst deshalb unter Zusatz von Kochsalz bei gesteigerter Temperatur eine langdauernde, chlorirende Röstung an, während deren die vorher gebildeten Sulfate ihre Schwefelsäure im Austausch gegen Chlor an das Kochsalz abgeben, während freies Schwefelsäureanhydrid SO_3 Chlor daraus frei macht. Aus letzterem entsteht Glaubersalz und am Schlusse des Röstprocesses enthält das Röstgut neben dem metallischen Golde nur Oxyde und hitzebeständige Chloride (vrgl. Seite 329). Der Zusatz von Kochsalz ist dem Bedürfniss anzupassen und wechselt zwischen 0,5 bis 6 Proc.

Sehr wichtig zur Erzielung der grösstmöglichen Wirkung, ist die Nachchlorirung in Haufen, nachdem das glühende Erz aus den Röstöfen ausgezogen ist. Das bei der Amalgamation (Seite 563) besprochene, eigenthümliche Verhalten des umhüllten Goldes, welches sich gegen die Einwirkung von Chemikalien auf nassem Wege gleichfalls geltend macht, wird durch den Angriff des Chlors bei der Röstung aufgehoben. Man röstet deshalb auch schwefelfreie Golderze chlorirend.

Zur erfolgreichen Durchführung der chlorirenden Röstung leisten nur ein- oder mehrherdige Flammöfen mit kundiger Bedienung erspriessliches, was auch die Amerikaner vielfach anerkennen, welche sich für ihre Massenproduktionen mit Vorliebe der mechanisch wirkenden Oefen, besonders der rotirenden, nach dem Typus des Brückner'schen und des Schachtofens von Stetefeld bedienen (vrgl. Fig. 159).

Bei der chlorirenden Röstung treten höchst eigenthümliche Verluste an Gold durch Verflüchtigung desselben im Chlorstrome auf. Durch Versuche im Laboratorium des Prof. Sam. B. Christy (B. H. Z. **1889**, 222, 290, 318) ist etwas Licht über diese Vorgänge verbreitet worden. Es mag dahingestellt bleiben, ob die Verflüchtigung anderer Chloride, z. B. des Kupferchlorids, die des Goldes begünstige, jedenfalls beginnt dieselbe schon im reinen Chlorstrome bei Siedehitze des Wassers, erreicht ein erstes Maximum bei 250° und nachdem sie auf ein Minimum unter Rothglut gesunken ist, steigt sie von da beständig zu einem zweiten über Schmelzhitze liegenden Maximum auf. Die Verflüchtigung des Goldes wächst mit der Stärke des Chlorstromes und ist proportional der vom Golde gebotenen Oberfläche. Hieraus erklärt sich die Beobachtung von Stetefeld, dass bis 93 Proc. des vorhandenen Goldes bei der chlorirenden Röstung verloren gingen, denn nach Extraktion der gröberen Theilchen durch Quecksilber ist das Gold in den Schlichen meist in mikroskopisch feiner Vertheilung vorhanden, bietet mithin eine ausserordentlich grosse Oberfläche dar. Eine niedrige Temperatur bei der chlorirenden Röstung, namentlich beim Zusatze des Kochsalzes, ist bedeutsamer als kurze Dauer, denn, nachdem in der oxydirend gerösteten Post Sulfate entstanden sind, findet bei hoher Temperatur eine stürmische Entwicklung des Chlors statt, welche das Gold im günstigsten Zustande des Angriffs vorfindet. Das im Chlorstrome flüchtige Gold ist schwer zu verdichten; das sicherste Mittel ist die Bindung des Chlors, und deshalb sind einsohlige Fortschauflungsöfen, mit langen, oft staffelförmigen Herden, welche am hinteren Ende dunkel gehen und ein verhältnissmässig kühles Gewölbe haben, zweckmässig. Das Chlor findet an den kälteren Partien des noch salzfreien Erzes Gelegenheit sich zu verdichten, indem es mit dem Eisen und anderen Substanzen Chloride bildet. Hinter den Oefen werden die Gase durch berieselte Koksthürme geleitet; eine Füllung mit Eisendrehspähnen ist noch wirksamer. Auch die entwickelte schweflige Säure wirkt zur Bindung des Chlors mit. Die Thürme werden aus Ziegeln gebaut, und als Mörtel dient eine Mischung von Sand und Theer. Sie sind mit feuerfesten Ziegeln ausgekleidet, die in einer Mischung von Asphalt und Kohlentheer gekocht sind. Auf diese Weise werden sie gas- und wasserdicht. Das Wasser cirkulirt so lange, bis es zu sauer wird.

Wenn viel Blei zugegen ist, muss die Röstung besonders vorsichtig eingeleitet werden, um Sinterungen zu vermeiden. Nach drei- bis vierstündigem Krählen, wenn das Erz beim Umrühren nur noch einzelne Funken zeigt, wird das Salz in der Mitte des Fortschauflungsofens eingerührt. Die Menge desselben richtet sich nach dem Gehalt des Erzes an Silber, Kalk, Magnesia und Blei. Am Ende der Röstung muss die Hitze zur völligen Zersetzung der Sulfate auf Hellrothglut gesteigert werden. Oft wird es für zweckmässig gehalten, schon gegen Ende der oxydirenden Röstung etwas Salz einzurühren, um den Verbrauch an Chlor zu verringern.

b. Chloration und Auslaugung des Goldes. Die Röstung vollzieht sich an den verschiedenen Orten in wenig abweichender Weise; bei der Laugung dagegen kommen verschiedene Modifikationen vor. Nach dem Plattner'schen Verfahren wird das völlig abgekühlte Röstgut mit 4 bis 5 Proc. Wasser angefeuchtet, so dass es sich eben mit der Hand ballen lässt. Darauf wird es gesiebt und in Posten von 50 Pfund in die Lauggefässe eingeschüttet, wo es locker liegen muss, damit das Chlorgas durchdringen kann. Auf den Boden kommt zunächst etwas trockenes Erz. Die Lauggefässe sind aus zweizölligem Fichtenholz gefügt und mit eisernen Reifen versehen. Innen erhalten sie verschiedene Anstriche von Parafin, Theer oder Asphalt, je nachdem nur mit kaltem oder auch mit heissem Wasser gelaugt wird. Die Kufen werden in verschiedener Konstruktion ausgeführt; entweder in der bereits bei den Röstprocessen des Silbers (vrgl. Fig. 169) kennen gelernten oder sie sind zum Kippen eingerichtet (Fig. 177), und haben dann einen Hahn zur Entleerung nach unten. Die Laugfässer erhalten Chargen bis zu 5 ts. Wenn eine

Tonne Röstgut eingetragen ist, wird das Gas angelassen und der Bottich rasch weiter gefüllt. Die Oberfläche hält man etwas konkav und drückt das Erz an der Wand leicht an, weil das Chlor dort am leichtesten aufsteigt. Der Deckel wird mit Theerlappen, mit Thon oder auf andere Weise gedichtet.

Zur Erzeugung des Chlorgases aus Braunstein und Salzsäure dienen Apparate aus schweren Bleiplatten, oder aus Eisenplatten, die mit Blei ausgeschlagen sind (Fig. 177). Der Deckel der Generators, der auf einem Sandboden steht, ist mit Wasserverschluss aufgesetzt, und in gleicher Weise ist das Rührwerk gasdicht gemacht. Das Gas muss frei von Salzsäure und allen Beimengungen sein, welche Bestandtheile des Erzes ausser Gold angreifen. Es wird durch Bleiröhren oder durch Gummischläuche, zuerst durch einen Waschapparat und dann unter den falschen Boden des Bottichs geleitet. Die Verbindung mit dem Generator bleibt offen, bis sich das Chlor an dem kleinen Luftloche im Deckel des Langgefässes zeigt.

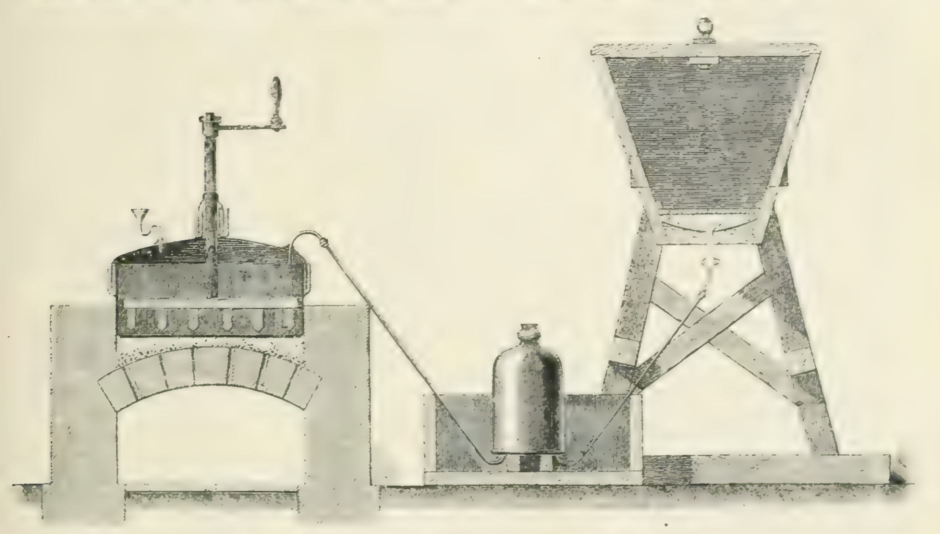


Fig. 177. Chlorerzeuger mit Waschflasche und Kippbottich.

Nach einer Einwirkung von 48 bis 72 Stunden wird das Chlor durch Absaugen entfernt, die Oberfläche des Erzes mit Sackleinwand bedeckt und mittelst einer Brause Wasser zugelassen, bis die Oberfläche bedeckt ist. Die gelbe Lösung des Goldchlorids lässt man zum Zurückhalten von Erzpartikeln durch Filter aus Segeltuch laufen und führt sie den Fällfässern zu, welche die in Fig. 170 veranschaulichte Einrichtung haben. Die Seitenwände sind geneigt und der Boden wird mit einer Cement- oder Asphaltlage geglättet, damit das fein vertheilte Gold leicht entfernt werden kann. Die Laugung mit Wasser wird fortgesetzt bis Eisensulfatlösung keine Spuren von Gold mehr anzeigt. Es sollen auf diese Weise bis zu 97 Proc. des in den Schlichen enthaltenen Goldes ausgebracht werden.

c. Fällung des Goldes. Die Wahl des Fällungsmittels ist durch örtliche Verhältnisse bedingt; ein absoluter Vorzug ist keinem zuzusprechen. Der Verwendung von **Schwefelwasserstoff** bezw. von Alkalisulfiden, sowie der weiteren Behandlung ihrer Niederschläge ist schon beim Silber gedacht worden (vrgl. Seite 538). **Holzkohle** wird in neuerer Zeit in der Art verwendet, dass die Goldlösung durch verschiedene 2 bis 3 Fuss hohe Schichten von Holzkohlenpulver eine Reihe von Fässern hindurchläuft, bis sie ganz entgoldet ist. Die mit Gold imprägnirte Holzkohle wird nach dem Trocknen verbrannt und das Gold aus der Asche durch Einschmelzen gewonnen. **Eisensulfatlösung**, die häufig zur Anwendung gelangt, wird zuerst in die Fällfässer gegeben, damit sie das freie Chlor der Goldlösung bindet, welche man tangential einfliessen lässt, so dass eine kreisende Bewegung entsteht. Gute Mischung ist unumgänglich nöthig; ausserdem aber wird die Fällung durch eine stark saure Eisenvitriollösung beschleunigt und eine Erwärmung auf 70° bewirkt, dass die sonst feinpulverige Abscheidung des Goldes kompakter wird und sich leichter auswaschen lässt. Das Gold kann sich günstigen-

falls innerhalb 12 Stunden absetzen; doch sieht man oft nach der dreifachen Zeit noch eine leichte Purpurfarbe in der Flüssigkeit von ganz feinem suspendirtem Golde. Das gesammelte Gold zeigt eine braune Farbe. Es wird mit einer Mischung von Schwefelsäure und Kochsalzlösung gewaschen, um es von den Eisensalzen zu befreien. Nach dem Einschmelzen mit Borax, Kochsalz und Salpeter zeigt das Gold einen Grad der Feinheit von 800 bis 900, der in günstigen Fällen bis 960 steigt. Die Hauptverunreinigungen sind Eisen und Blei.

Wegen der langsamen Wirkung des Eisenvitriols in verdünnten Laugen sind Lösungen von Zucker beziehungsweise Melasse vorgeschlagen worden, (B. H. Z. **1883**, 321; **1886**, 284); auch schweflige Säure ist zur Anwendung gekommen.

Die Rückstände enthalten das Silber als Chlorid. In Amerika wird es in denselben Gefässen mittels Hyposulfitlösung ausgelaugt, wodurch mindestens 60 Proc. davon gewonnen werden.

d. Modifikationen des Chlorationsverfahrens. Das Resultat des Plattner'schen Verfahrens fällt nicht immer günstig aus, denn es ist eine Schattenseite desselben, dass der Laugprocess in der Kufe nicht zu kontroliren ist. Wenn das Röstgut einmal ausgelaugt ist, liegt es so dicht, dass Chlor nicht zum zweiten Male durchdringen kann. Es war deshalb ein Fortschritt, als Mears (B. H. Z. **1881**, 14; **1882**, 522) rotirende Fässer anwandte, in welche Chlorgas zum feuchten Erz unter 30 bis 40 Pfund Druck auf den Quadratzoll eingepumpt wurde. Thies fand dann, dass bei Zersetzung von Chlorkalk in den Fässern durch Schwefelsäure der Druck einfacher und ohne Kompressionsapparate herzustellen sei (Egleston **II**, 664). Das Chlor unter Druck wirkt gut und die Erschöpfung des Lauggutes ist eine befriedigende; aber es traten Schwierigkeiten mit dem Apparat auf. So lange man hölzerne, mit Blei ausgekleidete Fässer benutzte, hatte man mit dem leichten Leckwerden derselben zu kämpfen; erst nachdem man auf der Bunker Hill Mine zu Amador City (Kalifornien) die Fässer aus Kesselblechen mit gusseisernen Kopfplatten anfertigte, wurde der „Fassprocess" lebensfähig. Bei der Beschickung wird zuerst Wasser, dann 25 bis 30 Pfund Chlorkalk und 1 Tonne Röstgut eingefüllt, hierauf der Spunt geschlossen und, nachdem die Mischung vollzogen ist, 30 Pfund Schwefelsäure (von 66° B) zugefügt. Das Wasserquantum ist so bemessen, dass der Erzbrei gut fliesst, ohne zu dünn zu sein. An Schwefelsäure wird ein Ueberschuss gegeben, damit sicher aller Kalk in Gyps übergeführt wird. Die Fässer machen vier Stunden hindurch 12 Umdrehungen in der Minute und verarbeiten jeden Tag zwei Chargen. Nach Beendigung der Laugung wird der Deckel des Mannlochs abgeschraubt und der Erzbrei zum Auslaugen auf ein Filter entleert, wo er eine Lage von 6 Zoll Höhe bildet. Nachdem das Laugfass mit wenig Wasser ausgespült worden, ist es fertig, die neue Charge aufzunehmen. Der Process hat mannigfache Vortheile vor der Kufenlaugung, unter denen der geringe Raumbedarf, die sichere, rasche und übersichtliche Handhabung und ein hohes Ausbringen hervorzuheben sind. Die Filtration vollzieht sich so rasch, dass das einmal gelöste Gold kaum Zeit hat, anderswo ausgefällt zu werden, als in den Fällfässern. Auf der anderen Seite erfordert der Process maschinelle Kraft und sehr geschulte Arbeiter.

Dem Plattner'schen Verfahren haften noch einige Fehlerquellen an, welche bei der Gebundenheit, das Röstgut nur einmal mit Chlorgas behandeln zu können, nicht zu beseitigen waren. Bei Gegenwart von viel Silber hüllte das Chlorsilber Gold ein und entzog es der Extraktion, und bei der Röstung mussten alle in Wasser löslichen Salze der Schwermetalle, namentlich die auf der Oxydulstufe stehenden (Eisenvitriol, Eisenchlorür) zerstört werden, weil sie bei der Auslaugung das bereits in Lösung gegangene Gold im Röstgute wieder ausfällen. Unter diesen Umständen war es eine Erfindung von grosser Tragweite, als Munktell die Extraktion des Goldes aus dem chlorirend gerösteten Erz auf die Anwendung schwacher (0,6—0,7 procentiger) Lösungen von Chlorkalk gründete, welche er durch Säuren zersetzte.

Bereits in den sechziger Jahren hatte Calvert vorgeschlagen (D. Bd. **174**, 377), dem Erze Braunstein zuzusetzen und das Chlor in der auszulaugenden Masse selbst zu entwickeln, weil es in statu nascendi am kräftigsten wirken müsste. Dies Verfahren fand keinen Eingang in die Praxis, wohl hauptsächlich, weil der Chemikalienverbrauch zu gross war.

Bei dem Munktell'schen Verfahren werden die Flüssigkeiten (Chlorkalklösung und Säure) unmittelbar vor dem Eintritt in die Erzpost genau im Aequivalentverhältniss gemischt. Das freiwerdende Chlor bleibt in Wasser gelöst, und deshalb kann bei diesem, zuerst in Falun mit Erfolg angewandten Verfahren, die Laugung

in offenen Kufen vorgenommen und bis zu einem beliebigen Grade der Erschöpfung fortgesetzt werden. Die Endreaktion ist mit grösster Schärfe durch Zinnchlorür festzustellen.

Wenn Salzsäure zur Entbindung des Chlors angewendet wird, löst das entstehende Chlorcalcium etwa vorhandene Silberchlorid auf. Die Gegenwart von Silber wirkt mithin weniger störend.

Die Vortheile und Vereinfachungen gegenüber dem ursprünglichen Plattner'schen Verfahren sind mannigfache. Der theure Chlorentwicklungsapparat mit seinen Leitungen fällt fort. Ueberhaupt stellen sich die Anlage und die Arbeitskosten billiger. Das Chlor wird nicht im Ueberschusse verbraucht und da die Laugflüssigkeit nicht damit gesättigt ist, dringt es nur in so geringem Maasse in die Arbeitsräume, dass es die Gesundheit nicht gefährdet und die einfach aus Holz angefertigten Lauggefässe nicht so rasch zerstört.

Ein Hauptvortheil des Verfahrens besteht darin, dass man das Röstgut vor der Anwendung des Chlorwassers mit anderen Flüssigkeiten auslaugen kann. Munktell lässt dem Zusatz von Chlorwasser eine Laugung vorhergehen, um die Oxydulsalze etc. zu entfernen. Allmählich ist man weiter gegangen und hat in geschickter Weise mehrere Laugmethoden verbunden, welche es ermöglichen, aus dem Röstgute verschiedene nutzbare Metalle nach einander zu gewinnen, und überhaupt Golderze von komplexerer Zusammensetzung durch Röstung und Laugung zu verarbeiten, als es früher möglich war. Vor allem ist man in der Durchführung der Röstung weniger gebunden.

Nach dem österreichischen Patent des Grafen Eduard Rottermund werden zuerst mit kaltem Wasser die löslichen Chloride (auch $PbCl_2$) und Sulfate ausgelaugt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure Kupferchlorür und die Oxyde, dann mit unterschwefligsaurem Natron das Chlorsilber und zuletzt das Gold durch Chlorwasser. Nach jedesmaligem Laugen wird ausgesüsst. Zum Aufbringen der verschiedenen Laugflüssigkeiten nach einander ist ein einfacher Apparat konstruirt, der einen Theil der Patentansprüche bildet.

Die letzte und einstweilen höchste Stufe dieser Entwicklungsreihe stellt sich uns dar in der vortrefflichen Anordnung der Extraktionsanstalt zu Kapnik bei Nagybánya in Ungarn durch den Oberbergrath Bittsansky. Ueber diese Anlage sind bis jetzt nur Betriebsresultate nach amtlichen Ausweisen veröffentlicht (B. H. Z. **1889**. 413 u. 433.)

Das Munktell'sche Verfahren verursachte für die Extraktion eines grösseren Postens reicherer Golderze, welche 33,930 gr Gold in der Tonne hielten, 633,9 kr. ö. W. (10 bis 11 Mark) Unkosten (Löhne, Kohlen, Chemikalien). Dabei wurden 33,540 gr Gold ausgebracht; in den Rückständen verblieb (0,390 gr auf die Tonne) nicht ganz ein Procent.

Die „Cassel Gold Extrakting Co." in Glasgow (D. R. P. No. 31 105. 15. 3. 1884; No. 38 774. 14. 5. 1886) versuchte die Extraktion des Goldes aus ungerösteten Erzen durch nascirendes Chlor in die Praxis einzuführen. Die Entbindung desselben geschah durch den elektrischen Strom aus Kochsalzlauge, welche sich mit dem Erz in rotirenden Cylindern befand. Zur Sättigung von sekundär gebildeten Säuren und zur Unschädlichmachung von Metallsalzen, welche Gold fällen, wurde Aetzkalk zugegeben. Das Verfahren hat sich im Grossen nicht bewährt; doch ist es der Gesellschaft später gelungen, ein anderes specifisches Lösungsmittel für Gold in rohen Erzen, das Cyankalium einzuführen.

2. Das Cyankalium-Laugverfahren oder der Mac-Arthur-Forrest-Process.

Das Cyanid-Laugverfahren bezweckt die Extraktion des Goldes aus dem Erz mittelst verdünnter Cyankaliumlösung als Kalium-Goldcyanür (Kalium-Aurocyanid $= KAuCy_2$), aus welcher es durch Zink metallisch gefällt wird. Das Verfahren von dem Schotten Mac Arthur und den Gebrüdern Drs. Forrest erfunden und in allen Ländern patentirt (D. R. P. No. 47 358. 21. 12. 1887), ist erst Ende des Jahres 1891 am Witwatersrand (im Transvaal) in die Praxis eingeführt worden, da es wegen früherer vergeblicher Versuche in dieser Richtung — namentlich nach dem 1885 ertheilten amerikanischen Patent Simpson (No. 323222 — grossem Misstrauen begegnete. Seitdem hat es sich dort in grossartiger Weise entwickelt und fasste im Jahre 1893 auch in den Ver. Staaten von N.A., in Australien, Neu-Seeland, Mexiko, Columbia, Chile, Indien, Borneo Fuss.

Obgleich in der Cyankaliumlaugung nun thatsächlich ein Weg gefunden ist, dem ungerösteten Erze in befriedigender Weise seinen Goldgehalt zu entziehen, so ist der Process doch keineswegs so einfach, wie es auf den ersten Blick scheinen

möchte. Eine grosse Schwierigkeit erwächst dem Verfahren durch die leichte Zersetzbarkeit des Cyankaliums, und bei vielen Erzen steigt der unerwünschte Verbrauch daran durch mancherlei Nebeneinflüsse so hoch, dass seine Anwendung praktisch ausgeschlossen ist. Weitere Schwierigkeiten bietet das Entgolden der Lauge.

Die Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlauge ist seit der Mitte dieses Jahrhunderts wissenschaftlich bekannt, da sie aber nur gering ist, fand sie bisher keine technische Verwendung. Cyankalium löst ausser gediegenem Gold auch Schwefelgold, weniger leicht Schwefelsilber und greift auch andere Schwefelverbindungen: Kupfersulfurete, Bleiglanz, Zinkblende, Eisenkies an. Die lösende Wirkung für letztere ist an und für sich weit geringer wie für das Gold und nimmt mit der Verdünnung der Lösung rasch noch weiter ab, während sie sich für Gold nur wenig schwächt, wodurch ein specifisches Lösungsvermögen für letzteres, welches die Schwefelverbindungen meist einige tausendmal an Menge übertreffen, scharf hervortritt. Dessenungeachtet wird durch die quantitativ so weit überwiegenden Sulfurete der unedlen Metalle noch viel Cyankalium nutzlos verbraucht.

a. Lauganlage. Die Lauggefässe werden terrassenförmig ansteigend auf drei Niveaux angeordnet, wie aus den Figuren 178, 179 und 180 zu ersehen ist, welche eine Anlage zur Verarbeitung von mindestens 2000 ts im Monat darstellen. Zu oberst befinden sich die Bottiche für die Laugen: *B* für verdünnte Aetznatronlösung, *C* für starke und *D* für schwache Cyankaliumlauge; über diesen beiden steht ein kleinerer Behälter *A* zum Lösen des Cyankaliums. Auf der zweiten Etage finden die Laugbottiche E_1, E_2, E_3 . . . Platz, von denen jeder 40 ts Erz aufnehmen kann; zu unterst sind die Laugensümpfe *H*, *I*, *J* angeordnet, aus welchen die Laugen mittelst der einzigen Pumpe *M* nacheinander wieder in die entsprechenden Gefässe *B*, *C*, *D* auf das obere Niveau gehoben werden, wo man sie wieder auf ihren ursprünglichen Gehalt bringt. Auf dem Wege von den Laugbottichen nach den Sümpfen sind die Zinkkästen *F* und *G* angebracht, in welchen die Lauge — und zwar die starke und schwache getrennt — beim Durchlaufen entgoldet wird.

Die ganze Anlage ist darauf eingerichtet, die Massen mechanisch zu bewegen. Ein Schienengeleise *KK* dient zur Chargirung der Fässer, ein zweites *LL* zur Beseitigung der Laugrückstände. Neuerdings wird dieses letztere unterhalb der Erzbottiche angeordnet, wobei die Entladung durch eine Klappe im Boden derselben erfolgt.

In jüngster Zeit ist auf den Werken der „Langlaagte Estate and Gold Minig Co." bei Johannesburg (Südafrik. Republik) eine Anlage gebaut worden, welche 15000 bis 18000 ts im Monat bewältigt. Zur Ausführung der Laugung dienen 10 cementirte Bassins von 40 Fuss Seite, deren jedes 450 ts Erz fasst. Auf den Werken der „New Primrose G. M. Co." sind Bassins von ähnlicher Grösse in Betrieb.

Die Lauggefässe erhalten einen aus Holzlatten oder Eisenschienen hergestellten falschen Boden (vrgl. Seite 536), über dem Matten aus Kokosnussgeflecht ausgebreitet sind; unter diesem, auf dem eigentlichen Boden des Bottichs, befindet sich ein zweites Filter aus Kies und grobem Sand. Die Lauge fliesst durch ein am Boden angebrachtes Eisenrohr ab.

b. Die Auslaugung des Goldes. (Eng. a. Min. Journ. **1892**, 392, 416.) Die Auflösung des metallischen Goldes (Silbers, Kupfers etc.) durch Cyankalium erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$Au_2 + 4\,KCN + H_2O + O = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Die geringe Menge des erforderlichen Sauerstoffs (1 Atom O : 2 At. Au = 16 : 392) findet sich im Wasser und im Erzmehl absorbirt.

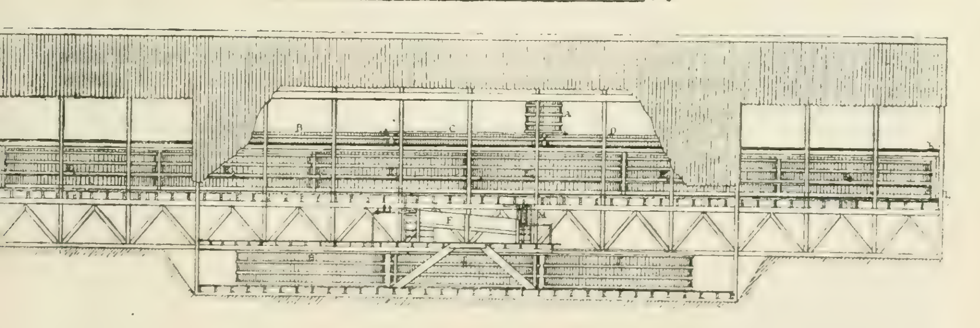
Theoretisch würden 2 Th. KCN genügen, um 1 Th. Au (130 : 196) aufzulösen; praktisch stellt sich der Aufwand, wegen der leichten Zersetzbarkeit des Cyankaliums mindestens auf die vierzigfache Menge des gelösten Goldes. Hierzu trägt die zersetzende Einwirkung des Sauerstoffs in der Atmosphäre, der Kohlensäure, freier Säuren und freier Alkalien, der löslichen Metallsulfate und endlich mancher Bestandtheile der Erze, vornehmlich die Sulfurete, bei.

Sauerstoff zersetzt Cyankalium zunächst in cyansaures und weiterhin in kohlensaures Kali:

$$KCN + O = KOCN;\ 2\,KOCN + O_3 = K_2CO_3 + CO_2 + N_2.$$

Kohlensäure bildet bei Gegenwart von Wasser Cyanwasserstoff und Kaliumcarbonat:

$$2\,KCN + CO_2 + H_2O = 2\,HCN + K_2CO_3.$$



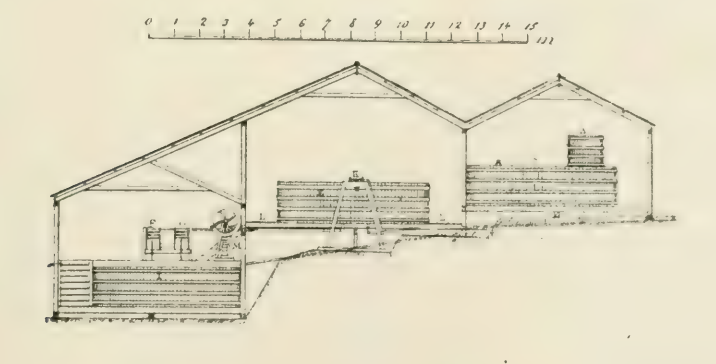


Fig. 178, 179 u. 180. Laugenanlage für den Mac Arthur-Forrest-Process.
Horizontal-, Vertikal- und Seitenansicht.

Freie Schwefelsäure und Vitriole entstehen bei der Verwitterung der Erze und bilden sich besonders leicht in den feuchten Erzmehlen. Erstere wirkt im Sinne der Gleichung:

$$2\,KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,KOH;$$

letztere bilden zunächst Cyanide und Kaliumsulfat:

$$FeSO_4 + KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4.$$

$$Fe_2\,3\,SO_4 + 6\,KCN = Fe_2(CN)_6 + 3\,K_2SO_4,$$

dann geht die Zersetzung weiter und es entsteht aus Eisencyanür und Ferrosulfat Eisencyanürcyanid (Berlinerblau); aus Eisencyanid und Ferrosulfat eine ähnliche Verbindung (Turnbull's-Blau):

$$3\,Fe(CN)_2 + 12\,KCN + 2\,Fe_2\,3\,SO_4 = 3\,Fe(CN)_2,\ 2\,Fe_2(CN)_6 + 6\,H_2SO_4$$

$$Fe_2(CN)_6 + 6\,KCN + 3\,FeSO_4 = 3\,Fe(CN)_2,\ Fe_2(CN)_6 + 3\,K_2SO_4.$$

Zur Abstumpfung der Säure und zur Zerlegung der Eisensulfate wird das Erz vor der Cyanidlaugung mit einer schwachen Natronhydratlösung behandelt:

$$Fe_2\,3\,SO_4 + 3\,NaOH = Fe_2\,(OH)_6 + 3\,Na_2SO_4$$

$$FeSO_4 + NaOH = Fe\,(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Auch das frischgefällte Eisenoxydulhydrat wird noch durch Cyankalium unter Bildung von Kaliumeisencyanür (gelbem Blutlaugensalz) angegriffen:

$$Fe\,(OH)_2 + 6\,KCN = K_4Fe(CN)_6 + 2\,KOH.$$

Freie Alkalien finden sich auch in dem Cyankalium des Handels; sie sollen — unter Mitwirkung des Wassers — eine hydrolytische Zersetzung des Salzes bewirken:

$$KCN + H_2O = HCN + KOH.$$

Die Schwefelmetalle des Erzes lösen sich in Cyankalium zu Sulfocyanverbindungen. (B. H. Z. Bd. **29**, 66.) Kupferoxyd und Kupfercarbonat werden leicht von Cyankalium aufgenommen, so dass ein grösserer Gehalt des Erzes an denselben die Cyanidlaugung unrentabel macht.

Die Laugung unter Luftabschluss auszuführen, wie es jedenfalls am zweckmässigsten wäre, geht praktisch meist nicht an; auch das anfangs während ihres Verlaufs vorgenomme Umrühren der Erzmasse ist, wegen des damit verbundenen Cyankaliumverlustes, aufgegeben worden.

Das Erzmehl, befreit von den feinen Schlämmen, welche das Durchfiltriren der Lösungen behindern würden, wird zuerst etwa 12 Stunden lang mit starker 0,6 bis 0,8 procentiger Cyankaliumlösung behandelt. Dann wird die Lauge in die Zinkkästen zur Entgoldung abgelassen und frische Lauge aufgegeben, welche je nach dem Halt des Erzes ebenso lange einwirkt. Hierauf wendet man 8 bis 10 Stunden schwache 0,2 bis 0,4 procentige Cyanidlauge an und wäscht zum Schluss mit Wasser nach.

Bei gutartigen Erzen wird auch wohl die sog. Percollation angewendet, d. h. die ablaufende Lauge wird wiederholt auf frische Erzbottiche gepumpt, so dass sie sich an Gold anreichert, bevor sie entgoldet wird. Diese Methode bietet den Vortheil, dass die Lauge weniger oft mit Zink in Berührung kommt, wodurch Cyankaliumverluste vermieden und reinere Goldschlämme erhalten werden.

Am besten eignet sich die Laugung für Abgänge (tailings), denen vorher durch Amalgamation das grobe Gold und darauf durch Verwaschen auf Herden der grössere Theil der Schwefelmetalle als Schliche (concentrates) entzogen sind. Es kommen aber auch Fälle vor, wo das Erz direkt nach der Zerkleinerung der Cyankaliumlaugung unterworfen wird; ferner unterlässt man nach der Amalgamation häufig die Koncentration von Schlichen, und endlich werden auch Schliche verlangt. Die Laugung für diese dauert etwa eine Woche und von dem Verbrauche an Cyankalium, der natürlich sehr gross ausfällt, hängt es ab, ob das Verfahren der Chloration nach Plattner (vrgl. Seite 572 ff.) oder der Schmelzprocess (vrgl. Seite 583) vorzuziehen ist.

c. Die Ausfällung des Goldes. Die Apparate zur Ausfällung des Goldes aus den Cyanidlaugen werden durch die Figuren 181 bis 187 veranschaulicht. Es sind bis zu 6 m lange und gegen 0,4 bis 0,6 m breite und ca. 0,6 m hohe Kästen, die etwa 10 Proc. Neigung haben und der Quere nach in eine Anzahl Abtheilungen A_1, A_2, A_3 etc., zur Aufnahme der mit einem Siebboden a versehenen Zinkbehälter, geschieden sind. Ihre Füllung besteht aus (frisch hergestellten) Zinkdrehspähnen mit blanker Oberfläche, in welcher Form alleine sie sich für diesen Zweck eignen. Die Goldlösung tritt durch ein Rohr bei D ein, steigt von unten durch die Spähne der obersten Abtheilung A_{10}, bis sie über die Scheidewand fliesst, um in der nämlichen Weise alle folgenden Abtheilungen A_9, A_8 etc. zu passiren und am anderen Ende durch ein Rohr bei E den Sümpfen zuzufliessen. Der Unterschied der beiden Anordnungen liegt in der Austragung des Goldschlammes, der

durch den Siebboden der Zinkbehälter hindurchfällt. Nach der ersten Konstruktion (Fig. 181 bis 184) ist der Boden des Kastens nach einer Seite geneigt und die Entleerung jeder Abtheilung erfolgt, nach Beseitigung der Stopfen *b*, in eine seitwärts angeordnete mit einem Deckel *c* geschlossene Rinne *B*; nach der anderen Konstruktion (Fig. 185 bis 187) ist der Boden jeder Abtheilung einem tiefsten Punkte zugeneigt, von wo der Goldschlamm durch Ziehen der Verschlüsse *b* in die unterhalb befindliche Rinne *B* gelangt, aus welcher er durch Oeffnen des Verschlusses *c* nach aussen abgelassen wird.

Die Ausfällung des Goldes erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$2\,KAu(CN)_2 + Zn = K_2Zn(CN)_4 + Au_2.$$

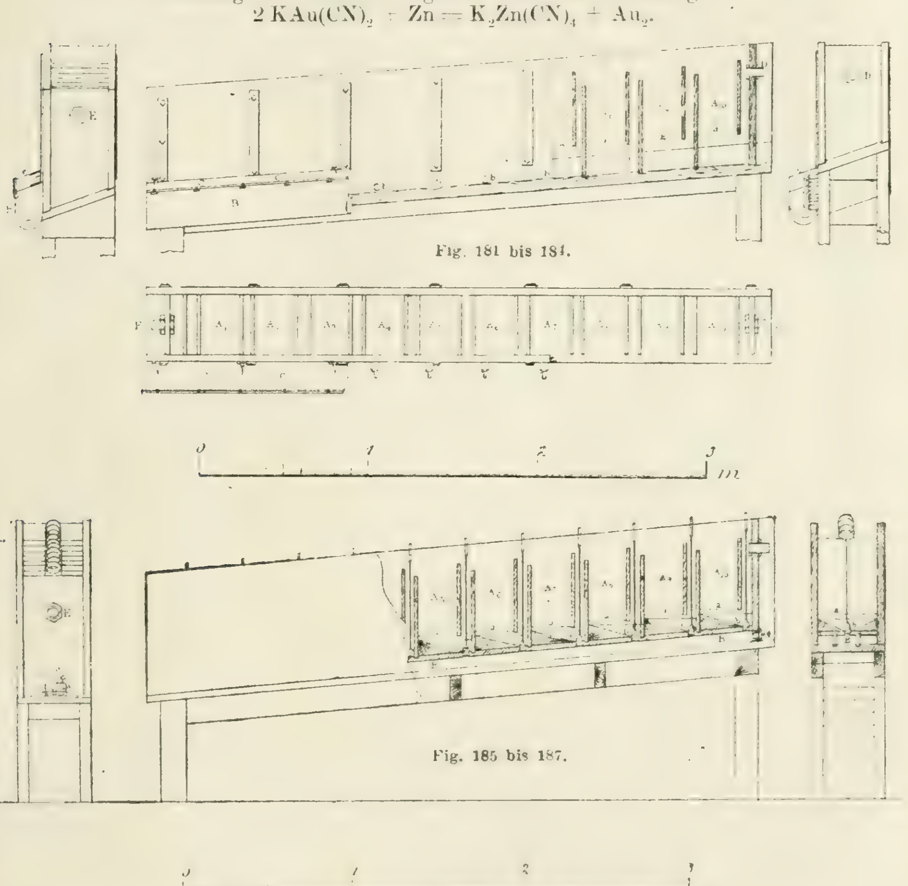


Fig. 181 bis 184.

Fig. 185 bis 187.

Fig. 181 bis 187. Zinkkästen zur Entgoldung der Cyanidlauge.

es würde darnach theoretisch 1 Th. Zn ca. 6 Th. Au (65 : 392) ausfällen; praktisch werden aber auf 1 Th. Gold ungefähr 14 Th. Zink aufgewandt. Dieses Missverhältniss findet seine Erklärung in Nebenreaktionen, und da diese zum grossen Theil auf Kosten des Cyankaliums stattfinden, so tritt zu dem bereits bei der Laugung namhaft gemachten Verbrauche daran in dieser zweiten Phase des Processes noch ein erhebliches Quantum hinzu.

Die Berührung von Zink und Gold veranlasst das Auftreten von elektrischen Strömen, welche Wasser zersetzen. Der hierbei entbundene Sauerstoff oxydirt Zink, während der Wasserstoff in kleinen Bläschen aufsteigt:

$$Zn + 2\,H_2O = Zn\,(OH)_2 + H_2.$$

Das Zinkhydroxyd zersetzt sich wie Eisenhydroxydul mit Cyankalium zu löslichem Zink-Kaliumcyanid:

$$Zn(OH)_2 + 4\,KCN = K_2Zn(CN)_4 + 2KOH.$$

welches nicht auf Gold einwirkt. Da das Cyankalium bis jetzt nicht daraus regenerirt werden kann, so ist dieser Antheil für den Process verloren. Dem weiteren Uebelstande, dass die Laugen durch das sich darin anreichernde Doppelsalz bald unbrauchbar werden müssten, wird nach Butters und Clennell durch Ausfallen von weissem, pulverförmigem Zinkcyanid in Folge sekundärer Reaktionen vorgebeugt. Diese sollen so verlaufen, dass das freie Alkali mit Zink eine Verbindung eingeht, welche das Doppelsalz zersetzt:

$$Zn + 2\,KOH = K_2ZnO_2 + H_2$$

$$K_2ZnO_2 + K_2Zn(CN)_4 + 2\,H_2O = 2\,Zn(CN)_2 + 4\,KOH.$$

Jedenfalls aber wird die Lauge an freien Alkalien reicher.

Das meiste Gold wird in den ersten Abtheilungnn der Zinkkästen niedergeschlagen; später geht die Ausscheidung langsamer von statten. Um nun die Laugen möglichst vollständig zu entgolden, werden die frischen Zinkspähne in die hinteren Abtheilungen eingefüllt und die bereits theilweise verzehrten in die vorderen übertragen.

Ausser dem Golde werden durch Zink auch alle in Lösung gegangenen Metalle ausgefällt, welche in Cyankaliumlauge elektronegativer sind als dieses: Kupfer, Zinn, Silber, Blei, Antimon, Arsen.

Wegen der mannichfachen Nachtheile, welche der Entgoldung der Cyanidlaugen durch Zink anhaften, sind verschiedene andere Methoden mit mehr oder weniger Erfolg versucht worden. Molloy hat Natriumamalgam vorgeschlagen (Eng. a. Min. Jour. **1892**, 155, 365). Dasselbe befindet sich in einem flachen Gefässe, in dessen Mitte (nicht bis zum Boden) man eine unten offene Zelle mit Sodalösung als Elektrolyt eintaucht. Die zu entgoldende Lauge wird über die Oberfläche des Amalgams hingeführt, welche zum negativen Pole eines Stromkreises gemacht ist, während ein Bleistab in der Zelle als positiver Pol dient. In dem Maasse wie sich Gold gegen Natrium austauscht und Goldamalgam gebildet wird, soll in der Zelle Natrium reducirt werden, welches vom Quecksilber aufgenommen wird. Diese Methode würde den Vortheil der Laugenregeneration haben, da Cyannatrium Gold ebenso gut löst wie Cyankalium.

Die Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. stellt Versuche an, die Zinkschnitzel durch Aluminiumblech zu ersetzen (D.R.P. 74532), wobei die Reaktion folgendermassen verläuft:

$$6\,AuK(CN)_2 + 6\,KOH + Al_2 = Au_6 + 12\,KCN + Al_2(OH)_6.$$

Das Aluminium ist 10 bis 15 mal so kostspielig als Zink; der Verbrauch soll aber, wegen des Fortfallens der Nebenreaktionen und unter Berücksichtigung des geringeren Atomgewichtes (Al : Zn = 27 : 65) nicht wesentlich theurer zu stehen kommen, so dass das Verfahren wegen der vollständigen Regeneration der Lauge sich sehr empfehlen würde.

Die von der Firma Siemens & Halske durchgearbeitete Entgoldung der Cyanidlaugen hat nach de Mosenthal am Witwatersrand bereits Fuss gefasst. Die unläugbaren Schwierigkeiten, welche in der grossen Verdünnung der Lösung (dieselbe enthält 10 gr. Au und 0,5 bis 1 kgr. KCy auf die Tonne) begründet sind, hat man durch Vergrösserung der Kathodenoberfläche und durch lebhafte Laugenbewegung zu überwinden gesucht. Nach einem Vortrage von A. v. Gernet am 25. August 1894 vor der „Chemical-Metallurgical-Society of South Africa" dienen als Kathoden dünne Bleibleche, als Anoden Eisenplatten. Auf den Werken der Worcester Grube (am Witwatersrand) sind zur Entgoldung der Laugen einer 3000 ts Anlage 4 Bäder (20′ lang, 8′ breit, 4′ tief) im Betriebe. Die eisernen Platten (7′ × 3′ × 1/8″) werden an den Seiten von Holzleisten gehalten. Sie bilden eine Reihe von Abtheilungen für die Laugenbewegung, welche ähnlich wie bei den Zinkkästen vor sich geht, indem jede zweite Platte ganz untertaucht und bis zum Boden reicht, die zwischenliegenden dagegen über den Spiegel des Elektrotyten hervorragen und am Boden einen Durchgang frei lassen. Die Eisenplatten sind mit Segeltuch umhüllt, um Kurzschlüsse durch das sich an ihrer Oberfläche bildende flockige Berlinerblau zu vermeiden. Die Bleibleche, zwischen zwei Eisendrähte gespannt und in leichten Holzrahmen befestigt, sind zwischen den Eisenplatten aufgehängt, welche ihrerseits nur einen Abstand von 1½ Zoll haben. Zum Betrieb der Anlage sind theoretisch 2500 Watt = 3,5 HP, praktisch 5 HP erforderlich. Weitaus der grösste Theil des Stromes wird bei der Elektrolyse dieser metallarmen Lauge zur Wasserzersetzung verbraucht, obgleich man in Rücksicht darauf nur eine Stromdichte von 0,65 Amp. a. d. qm. gewählt hat. In Folge dessen fällt die Spannung am Bade wegen der Polarisation hoch aus: sie beträgt 4 Volt. Ein Maass für die Zersetzung des Wassers ist die Zerstörung des Eisens an den Anoden.

welche auf 1080 Pfund im Monat angegeben wird. Der grösseste Theil davon oxydirt sich; ein kleinerer wird in Cyaneisen übergeführt. Dieser Antheil, sowie das bei der Auslaugung in Lösung gegangene $K_4Fe(CN)_6$ und das bei direkter Einwirkung des Cyankaliums entstehende, bildet Berlinerblau. Die Menge desselben wird nicht angegeben; durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat soll sich daraus Cyankalium regeneriren lassen.

Die Bleibleche nimmt man einmal im Monat aus den geschlossenen Bädern heraus. Das fest daran haftende Gold wird durch Kupellation gewonnen. Der Verbrauch an Blei beträgt 750 kgr im Monat. Die Eisenplatten werden einzeln zur Reinigung herausgenommen, ohne den Betrieb zu unterbrechen.

Die Kosten des Verfahrens (einschliesslich des Füllens und Entleerens der Bäder) belaufen sich auf 3 sh. für die Tonne verlaugtes Erz und sollen sich bei grösserem Betriebe auf 2,5 sh. ermässigen. Ein Hauptvortheil des Verfahrens wird in der Anwendung schwächerer Laugen — bei längerer Laugzeit — gesehen. Beim Zinkverfahren gingen in der Endlauge (0,1 Proc. KCN) 0,25 Pfund Cyankalium auf die Tonne im Erz verloren; beim Verfahren von Siemens und Halske nur der zehnte Teil davon, weil die Endlauge zehnfach schwächer gewählt werden kann.

d. Die Verarbeitung des Goldschlammes. Der Goldschlamm wird alle zwei bis vier Wochen aus den Zinkkästen herausgenommen und zur Trennung von kleinen Zinkstückchen durch ein 40 Maschen-Sieb gerührt. Auf einigen Werken behandelt man den feinen Schlamm mit der Filterpresse. Derselbe ist sehr unrein, denn ausser den bereits erwähnten Metallen enthält er noch die im Zink vorkommenden Verunreinigungen, namentlich Blei, sowie erhebliche Mengen fein vertheiltes Zink; ferner verschiedene Cyanverbindungen: Zinkcyanid, Ferrocyankalium, Ferrocyanzink etc., endlich kohlensauren Kalk, Eisenoxyd und durchs Filter gegangene Erztheilchen. Da er durch Waschen nicht zu reinigen ist, wurde er früher in emaillirten Pfannen getrocknet und darauf in Portionen von 4 bis 6 kgr mit Sand, Borax und Soda eingeschmolzen. Da dieses Verfahren mit namhaften Verlusten von Gold in der Schlacke und durch Verflüchtigung beim Verdampfen des Zinks und Cyans verbunden war, ist man jetzt dazu übergegangen, das Material behufs Oxydation der unedlen Metalle und zur Zersetzung der Cyanverbindungen oxydirend zu rösten. Die Beschickung der Tiegel ist folgendermassen zusammengesetzt:

Geröstete Schlämme	82,0	Theile
Soda	8,5	„
Borax	5,5	„
Flussspath	4,0	„
	100,0	Theile.

Zuletzt wird noch eine Boraxdecke gegeben. Nach dem Ausgiessen und Erkalten trennt man die Goldkönige von der Schlacke und schmilzt sie nochmals um. Man erreicht so einen Feingehalt von 750 bis 780 Tausendtheilen. Die Verunreinigungen bestehen aus Silber, Blei, Zink, Kupfer u. s. w. in wechselnden Mengen. („The treatment of Gold ore at the Witwatersrandt (Transvaal) Goldfields", by Henry de Mosenthal. London 1894.)

e. Kosten der Cyanidlaugung am Witwatersrand. Die ausgedehnteste Anwendung hat das Mac Arthur-Forrest-Verfahren am Witwatersrand in der Süd-Afrikanischen Republik gefunden. Es werden dort gegenwärtig etwa 250000 ts (zu 2000 engl. Pfund = 907 kgr) Tailings (vrgl. Seite 564) verlaugt. Dieselben enthalten noch 5 bis 7 dwts (7,8 bis 10,9 gr) Gold, wovon 60 bis 80 Proc. durch Cyanidlaugung gewonnen werden. Das Gesammtausbringen aus dem Erz durch Amalgamation und Laugung beträgt ca. 90 Proc. Der Verbrauch an Cyankaliumlösung auf die Tonne verlaugtes Erz — das in den abgelegten Laugen verloren gehende eingerechnet — beläuft sich auf 1 bis 2 Pfund und stellt den grössten Posten der Gesammtkosten dar. Die Laugkosten haben sich mit der fortschreitenden Verbesserung des Betriebes sehr verringert. Auf der „Langlaagte Estate and G. M. Co." sind sie z. B. seit dem Jahre 1892 von 12 sh 6,246 d (12,77 M.) auf 4 sh 4,214 d (4,44 M.) zurückgegangen. Hierbei ist die Patent-Licenz, welche 7,5 bis 10 Proc. beträgt, einbegriffen. Im Allgemeinen bewegen sich die Gesammtkosten gegenwärtig zwischen 4 und 8 Mark. Im einzelnen setzen sie sich folgendermassen zusammen:

	Robinson Werk im Jahre 1893	Crown Reef G. M. Co. 1. April 1893 bis 31. März 1894	
Löhne	0.707 sh	1.259 sh	
Brennmaterial . . .	0.158 „	0.442 „	
Chemikalien	2.618 „	2.152 „	KCN = 2.056 sh Zn = 0.096 sh
Füllen und Entleeren der Laugfässer u. Kontrakt	1.090 „	1.598 „	
Abgabe (royalty) . .	1.149 „	1.392 „	
Generalunkosten . .	?	0.520 „	
Diverse	0.221 „		
	5.943 sh (= 6.06 M.)	7.363 sh (= 7.51 M.)	

3. Verschiedene Extraktionsmethoden. Ausser den bereits erwähnten sind noch einige Vorschläge und Methoden der Gewinnung des Goldes auf nassem Wege anzuführen.

Von Williams rührt ein Vorschlag her (Chemiker Ztg. **1884**, 290), das goldhaltige Erz mit Kohle und Alkalisulfat zu erhitzen, ohne dass das Gemenge schmilzt, hierauf die Masse mit Wasser auszulaugen und das Gold aus dem Sulfosalze zu fällen.

Die in einigen Distrikten Colorados und Kaliforniens vorkommenden Goldtellurerze eignen sich nach den Erfahrungen der Amerikaner nicht für die chlorirende Röstung. In Siebenbürgen wurden die Tellurerze von Nágyag und Offenbánya zeitweise nach einem gemischten Verfahren von Hauch (Oesterr. Zeitschr. **1876**, 234; **1879**, 480) durch oxydirende Röstung und Behandlung mit verdünnter Salzsäure verarbeitet. Ein anderes Verfahren, bei dem das Tellur vollständig gewonnen wird, rührt von Löwe her. Zuerst zieht man mit Salzsäure die Carbonate aus. Darauf wird der Rückstand in die dreifache Menge koncentrirte, siedende Schwefelsäure eingetragen und die Masse so lange im Kochen erhalten, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört. Dann giesst man sie in verdünnte Salzsäure, wo sich Gold und Chlorsilber zu Boden setzt. Diese werden zum Verbleien gegeben. Aus der geklärten Flüssigkeit wird Tellur durch Zink gefällt.

Gewinnung des Goldes durch Schmelzprocesse.

Die Verarbeitung der eigentlichen Golderze durch Schmelzprocesse nimmt mit der Vervollkommnung der Laug- und Amalgamationsprocesse immer mehr ab. Das Blei ist zwar ein vorzügliches Ansammlungsmittel für Gold, aber die Golderze sind meist kiesiger Natur, so dass zunächst eine Ansammlung im Rohstein stattfindet. Das Gold wird in demselben, nach Karsten, aber nicht wie das Silber chemisch gebunden, sondern tritt nur mechanisch ein, so dass Verluste in der Schlacke nicht zu vermeiden sind. Für arme Erze fällt der Verlust zu hoch aus und reiche Erze oder koncentrirte Schliche sind auf anderem Wege leichter zu verarbeiten, wenn sie nicht sehr komplexer Natur sind.

Die reichen siebenbürgischen Tellurerze werden, da das Tellur, im Preise von 40 Gulden das Kilogramm, nur geringen Absatz findet, in jüngster Zeit zu Schemnitz auf dem Treibherde eingetränkt, wobei das Tellur bedauerlicher Weise ganz verloren geht.

Auf der ärarischen Hütte zu Zalathna in Siebenbürgen wurden früher die bei den Amalgamationsprocessen gewonnenen goldhaltigen Schliche auf Rohstein verschmolzen und dieser so lange durchgestochen, bis er hinlänglich angereichert war, um in Blei eingetränkt zu werden (güldische Roharbeit).

Seit 1876 ist dieser Process von A. Hauch durch einen anderen ersetzt worden, der die bei jenem auftretenden Verluste und Nacharbeiten grösstenteils vermeidet. Darnach werden die Kiesschliche, welche bis 700 gr güldisch Silber in der Tonne enthalten, in ärmere

und reichere gesondert. Die ersteren werden zusammt den ärmeren Tellurerzen in Haufen, die reicheren in Plattenöfen (vrgl. Fig. 128, 129 u. 130) zur Erzeugung von Schwefelsäure abgeröstet. Den Erzrost setzt man auf Rohstein durch, zerkleinert diesen und laugt das Pulver in Bottichen, die mit Blei ausgekleidet sind, mittelst der gewonnenen auf etwa 21° B. verdünnten Schwefelsäure unter Einleiten von Dampf aus. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird mit schwefliger Säure auf Schwefel umgesetzt und dieser neuerdings auf Schwefelkohlenstoff verarbeitet. Eisen und Kupfer gehen grösstentheils in Lösung; Gold und Silber dagegen bleiben in dem etwa ein Viertel der ursprünglichen Menge betragenden Rückstande. Dieser Rückstand wird verbleit, indem man ihn mit Zuschlag von armem Erzrost reichen rohen Erzen und bleiischen Vorschlägen durchsetzt, wobei man einen Theil güldisch Silber in 200 Theilen Blei anzusammeln sucht (vrgl. Seite 485). Das reiche Werkblei wird abgetrieben, die ebenfalls reiche Schlacke wieder beim Schmelzen aufgegeben und der an Kupfer angereicherte Stein in derselben Weise wie der Rohstein mit verdünnter Säure behandelt. Den hierbei verbleibenden Rückstand schlägt man neuerdings bei der Verbleiarbeit zu. Wenn der Kupfergehalt des Steins auf 25 Proc. gestiegen ist, laugt man ihn mit koncentrirter Schwefelsäure (66° B.) aus, fällt das in Lösung gegangene Silber mit Kupferblech und verarbeitet die Lauge auf Kupfervitriol. Der Rückstand von der Extraktion des Kupfersteins geht gleichfalls zur Verbleiung.

Scheidung des Goldes.

Die Möglichkeit, eine exakte Scheidung des Goldes vom Silber durchzuführen, welche sich auch für geringe Mengen des ersteren noch lohnt, ist erst in der Neuzeit gegeben durch die Einführung des nassen Weges unter Anwendung von Säuren. Diese Verfahren gründen sich auf die Unlöslichkeit des Goldes in Schwefelsäure und Salpetersäure, von denen die erste gegenwärtig überwiegend gebraucht wird. Auch die elektrolytische Reinigung wird auf die Legirungen von Gold mit Silber oder Platinmetallen mit Erfolg angewandt. Wie sehr die Goldscheidung noch im Beginne der Neuzeit im Argen lag, geht unter anderem daraus hervor, dass in Mexiko bis in's sechzehnte Jahrhundert viel Silber gewonnen und in Verkehr gebracht wurde, welches bis zu 2,5 Proc. Gold enthielt und erst später gelegentlich zur Scheidung gelangte. Durch die Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt am Main wurden z. B. 1873 bis 1879 für Rechnung des deutschen Reiches — zur Zeit, als die Goldwährung eingeführt wurde — 1 741 863 kg ausser Verkehr gesetzte Landesmünze geschieden und dabei 769 kg Feingold (0,07 Proc. des Silbers) erhalten. Die gegenwärtig dort eingeführte elektrolytische Scheidung lohnt sich noch bei einem Goldgehalte des Silbers von 0,0002 Proc.

In früherer Zeit standen fast nur Methoden auf trockenem Wege zu Gebote, welche weit theurer waren und die Trennung doch nur unvollkommen bewirkten. Von diesen benutzt man zur Zeit noch die auf der Verwandtschaft des Silbers (in der Hitze) zu Schwefel und Chlor beruhenden zur Anreicherung des Goldes. Nur das Miller'sche Chlorverfahren ermöglicht eine vollständige Scheidung.

Da das Gold fast immer — mit Ausnahme vielleicht des Plattner'schen Chlorationsverfahrens — mit Silber zusammen gewonnen wird, so muss, ungerechnet das aus dem Verkehr gezogene Gold, fast die ganze gegen 200 000 kg betragende jährliche Ausbeute geschieden werden, was meist in besonderen Scheideanstalten, seltener auf den Hüttenwerken, wie zu Oker am Harz und zu Freiberg in Sachsen, geschieht.

1. Scheidungsprocesse auf trockenem Wege.

a. Aeltere Methoden. Weit verbreitet war früher die Entgoldung goldarmen Silbers durch Schmelzen in Granalienform mit einem Achtel seines Gewichtes an Schwefel, wobei man zunächst auf dem Boden des Tiegels einen silberarmen Goldkönig und darüber eine Schicht Schwefelsilber mit etwas mechanisch beigemengtem Golde, das sogenannte Plachmal, erhielt. Letzteres suchte man im flüssigen Zustande

durch Einführung verschiedener Metalle wie Eisen, Kupfer zu entgolden. Diese schieden, indem sie sich mit dem Schwefel verbanden, Silber aus, welches das Gold aufnahm und dem König zuführte. Beim Pfannenschmiedprocess, der früher am Harz und in Ungarn üblich war, erreichte man diesen Zweck durch Aufstreuen von Bleiglätte, wobei Blei und Silber die Ansammlung des Goldes aus dem Plachmal bewirken ($Ag_2S + 2PbO = Ag_2 + Pb_2 + SO_2$) und ein Theil des Bleies in den Regulus, ein Theil in das Plachmal aufgenommen wird ($Pb + Ag_2S = Ag_2 + PbS$). Durch häufige Wiederholung des Verfahrens sowohl mit dem Plachmal, wie mit den erhaltenen Königen, gewann man zuletzt durch Kupellation einen König, der so ziemlich alles Gold mit wenig Silber legirt enthielt; andererseits durch Verschmelzen des Plachmals mit Eisen silberhaltiges Werkblei und silberhaltigen Stein. Letzterer wurde dann mehrmals verbleit, bis er genügend entsilbert war, der goldreiche Silberkönig aber mit Salpetersäure geschieden.

Es leuchtet ein, dass sich diese Operationen ebenso zeitraubend, wie kostspielig und verlustreich gestalten mussten. Trotzdem konnte Rössler in Frankfurt a.M. eine Modifikation des Pfannenschmiedprocesses wieder in's Leben rufen (D. Bd. **224**, 225), um aus Gold-Silber-Kupferlegirungen, welche sich nicht gut durch Säuren scheiden lassen, zuerst das Kupfer zu beseitigen. Die Metalllegirung wird mit einem Ueberschuss von Schwefel zusammengeschmolzen und dann Luft auf die geschmolzene Masse geblasen. In dem Maasse, wie der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, scheiden sich an der Oberfläche Silber und Kupfer aus, von denen sich letzteres beim Niedersinken wieder mit Schwefelsilber umsetzt. Man setzt die Operation fort, bis alles Gold und das meiste Silber in einem Regulus vereinigt sind und nur Halbschwefelkupfer mit wenig Schwefelsilber zurückbleibt, welches man in gleicher Weise auf silberhaltiges Kupfer verblasen kann.

Für goldreiches Silber wandte man früher die Scheidung durch Guss und Fluss an, indem man die Legirung mit Antimonglanz zusammenschmolz. Hierbei bildete sich als Regulus eine Gold-Antimonlegirung und ein aus Schwefelsilber und Schwefelantimon bestehendes Plachmal, welches durch Umschmelzen — wobei sich weiteres Antimongold abschied — entgoldet wurde. Die Gold-Antimonlegirung hinterliess nach Verflüchtigen des Antimons als antimonige Säure ziemlich reines Gold. Dieses Verfahren wurde an der Dresdener Münze bis 1846 ausgeübt.

Die bereits im Alterthum bekannte Cementation d. h. die Abscheidung des Silbers als Chlorid durch Behandeln der granulirten oder gewalzten Silber-Goldlegirung mit Kochsalz und Eisenvitriol (oder Alaun) und Ziegelmehl, ist gleichfalls veraltet; sie wurde indessen bis 1830 zu Santa Fé de Bogota in Neu-Granada ausgeübt. Kochsalz wirkt beim Glühen schon allein chlorirend auf Silber, namentlich aber entsteht mit den sekundär durch Einwirkung von Kieselsäure oder Schwefelsäure und Wasserdampf auf Natriumchlorid gebildeten Agentien Chlor und Salzsäure Chlorsilber, welches von dem Ziegelmehle aufgesogen wird, während Gold mit etwa 10 Proc. Silber zurückbleibt.

b. Goldscheidung durch Chlorgas. Dem Probirer Miller an der Münze in Sydney gelang es 1867 durch Anwendung einer Boraxdecke das bereits früher versuchte, aber an zu bedeutender Verflüchtigung des Chlorsilbers gescheiterte Verfahren des Feinens von geschmolzenem Golde mittelst Chlorgas lebensfähig zu machen.

Das Eindringen des geschmolzenen Chlorsilbers in die Poren der Thontiegel wird durch eine Glasur von Borax gleichfalls verhindert, welche sich beim Schmelzen bildet, wenn in den Tiegeln koncentrirte Boraxlösung gekocht worden ist.

Das Chlorgas erzeugt man in einem grossen, gegen 120 l fassenden Steinzeuggefäss, welches in einem Wasserbade steht und ausser dem Gasableitungsrohr ein gläsernes Druckrohr zum Einführen der Salzsäure besitzt. Ersteres mündet in ein Vertheilungsrohr von Blei, von dem aus durch Zweigleitungen aus Thonröhren mehrere Tiegel gleichzeitig mit Chlor versehen werden können. Die Verbindung der einzelnen Theile geschieht durch Kautschukröhren; die Regulirung des Chlorstroms durch Schraubenquetschhähne.

In jedem Windofen, deren fünf vorhanden sind, findet ein Tiegel zum Raffiniren von etwa 20 kg Gold Platz. Die Thontiegel werden in Graphittiegel eingesetzt, welche mit doppelt durchbohrten Deckeln geschlossen sind. Nach dem Anwärmen, Chargiren und Einschmelzen streut man 50 bis 80 g Borax auf die Oberfläche der flüssigen Legirung, lässt den Chlorstrom an und führt die zuleitende Thonröhre langsam bis zum Boden des Tiegels nieder. Zuerst wird das Chlor von den unedlen Metallen, dann vom Silber absorbirt. Erst wenn alles Silber chlorirt ist, beginnt die Verflüchtigung des Goldes im Chlorstrome,

was an dem röthlichen oder bräunlichgelben Beschlage zu erkennen ist, welchen die Flamme nach einer Dauer des Processes von 1 bis $1^{1}/_{2}$ Stunden auf einer hineingehaltenen weissen Thonpfeife erzeugt.

Nachdem das Gold erstarrt ist, wird das noch flüssige Chlorsilber abgegossen. Es enthält noch etwa zwei Procent der ursprünglichen Menge des Goldes, welches man früher, nach dem Schmelzen, durch hineingehängte Streifen Silberblech, die allmählich abschmelzen, in einem Gold-Silberkönig ansammelte. Nach Leibius erreicht man jetzt die Entgoldung sicherer durch zweimaliges Schmelzen mit Soda, welche man nach und nach auf eine, zum Schutz gegen das Spritzen hergestellte Boraxdecke aufträgt.

Das Gold wird umgeschmolzen und zeigt einen durchschnittlichen Feingehalt von 993,5 Tausendsteln. Den Goldverlust giebt man auf den verschiedenen Münzen, welche sich des Verfahrens bedienen — ausser Sydney noch Melbourne, London und Philadelphia — auf 0,004 bis 0,019 Proc., den Silberverlust auf etwa ein Viertel Procent an.

Das Chlorsilber wird in Scheiben gegossen und nach Leibius' Verfahren, zwischen einer Zinkanode und Silberkathode durch den elektrischen Strom zersetzt, wobei der Elektrolyt aus Kochsalz-Chlorzinklösung besteht. (D. Bd. **188**, 251; Bd. **190**, 103; Bd. **197**, 43 u. 55; Bd. **205**, 535; Bd. **205**, 342).

2. Scheidungsprocesse auf nassem Wege.

Bei der Goldscheidung auf nassem Wege wurde zuerst die Salpetersäure, und zwar schon während des Mittelalters angewandt, später aber wegen ihres hohen Preises fast ganz zu Gunsten der koncentrirten Schwefelsäure verlassen. In Amerika wird die Quartation — so genannt, weil man früher ein Verhältniss des Goldes zum Silber von 1 : 3 als unbedingtes Erforderniss für eine vollständige Trennung durch Salpetersäure ansah — nur noch in der Münze zu Philadelphia ausgeübt. Durch Pettenkofer ist indessen nachgewiesen worden, dass die Scheidung auch bei einem Verhältniss des Goldes zum Silber von 4 zu 7 (d. i. 1 : $1^{3}/_{4}$) noch eine vollkommene ist, wenn mit koncentrirter Säure genügend lange gekocht wird. Eine schwache Seite des Processes liegt darin, dass zum Auskochen der Gold-Silbergranalien nur Gefässe von Glas, Porcellan oder Steingut angewendet werden können. Die Ausführung des Verfahrens verläuft im Grossen ganz ähnlich wie es bei den Goldproben geschildert worden ist.

a. Die Goldscheidung durch Salpetersäure. In Philadelphia benutzt man mit Handgriffen und Ausguss versehene, glacirte Steinguttöpfe von 21 Zoll Durchmesser und 22 Zoll Tiefe deutschen Fabrikates, welche die Erhitzung mit Dampf unbegrenzt lange aushalten. Die Charge von 135 Pfund Granalien und 125 Pfund Salpetersäure von 40° B. füllt die Geschirre etwa zur Hälfte. Zum Kochen setzt man die Töpfe ohne Deckel auf Lattenwerk in Gefässe, in denen Wasser durch Dampfschlangen erhitzt wird. Die nitrosen Dämpfe werden durch einen gutziehenden Schornstein abgezogen. Es ist nöthig, die Granalien alle 20 Minuten aufzurühren. Nach Beendigung des Kochens bleiben die Lösegefässe über Nacht stehen. Am nächsten Morgen füllt man sie bis 3 Zoll unter den Rand mit Wasser und zieht die Silbernitratlösung mittelst eines anderthalb Zoll weiten goldenen Hebers (im Werthe von 15 000 Mark) ab. Mit 75 Pfund frischer Säure wird die Laugung wiederholt, und nach 12 Stunden beendigt. Dieses zweite, nicht gesättigte Säurequantum theilt man einer frischen Charge zu.

Nach dem Aussüssen wird das Gold auf einem Filter gewaschen; welches, auf dem falschen Boden eines fahrbaren Bottichs, aus Tuch, schwedischem Filtrirpapier und Muslin hergestellt ist. Die Chargen von 11 Töpfen bedecken das Filter etwa einen Fuss hoch. Man wäscht 2 bis 3 Stunden mit heissem Wasser aus und schöpft das Gold dann in halbkugelförmige, gusseiserne Töpfe, in denen es über Anthracitfeuer mit Schwefelsäure zweimal nachgekocht wird, wodurch man den Feingehalt auf 996 bis 998 Th. treibt; wenn ein solcher von $999^{1}/_{2}$ Th. verlangt wird, muss ein drittes Mal gekocht werden.

Aus der Silbernitratlösung wird das Silber mittelst koncentriter Chlornatriumlösung als Chlorid gefällt, dieses in grossen hölzernen Bottichen auf Tuchfiltern gesammelt, und in anderen mit Blei ausgefütterten Bottichen mit Zinkgranalien zersetzt. Für die Silberlauge aus 11 Töpfen sind 128 Pfund davon erforderlich. Falls die Reduktion nicht sofort beginnt, wird etwas Schwefelsäure zugegeben. Nachdem man eine Stunde mit einem hölzernen Rührer die Masse in Bewegung gehalten hat, braucht nur noch gelegentlich gerührt zu werden, bis nach 4 Stunden die Zer-

setzung beendigt ist. Ein Zusatz von 96 Pfund Schwefelsäure löst den Ueberschuss an Zink über Nacht weg.

Das reducirte Silber wird nach dem Abhebern der Flüssigkeit mittelst eines kupfernen Hebers, mit kupfernen Schaufeln in einen fahrbaren Filterbottich geschaufelt, mit heissem Wasser reingewaschen und in einer Filterpresse zu 4 Zoll dicken, runden Kuchen gepresst. Diese trocknet man zu zwanzig in einer eisernen Pfanne, wobei sie auf 2 Zoll Dicke einschrumpfen. Das grobkörnige Gold wird ohne vorhergehende Pressung direkt vom Filter mit eiserner oder kupferner Schaufel in die Trockenpfanne gebracht, um dann mit Oxydationsmitteln zur weiteren Raffination eingeschmolzen zu werden (Egleston, Bd. II, 698 bis 744).

b. Die Goldscheidung durch Schwefelsäure oder die Affination. Die bereits Mitte des achtzehnten Jahrhunderts in Vorschlag gebrachte Schwefelsäure wurde 1802 von d'Arcet in die Praxis eingeführt. Dieser Process heisst Affination und ist fast auf allen Scheideanstalten, von denen die meisten mit Münzen vereinigt sind, eingeführt. In heisser, koncentrirter Schwefelsäure löst sich das Silber unter Entwicklung von schwefliger Säure zu Silbersulfat, während Gold und die Platinmetalle — ausser Palladium — nicht angegriffen werden. Es ist ein Vortheil des Processes, dass Gold-Silberlegirungen fast jeden Goldgehaltes geschieden werden können. Das günstigste Verhältniss von Gold zu Silber ist allerdings 1 zu 3 bis 4; bei steigendem Goldgehalte muss das Kochen entsprechend länger fortgesetzt bezw. wiederholt werden. Zur Verbilligung des Verfahrens trägt nicht wenig bei, dass (dicht gegossene und graphitfreie) Lösegefässe von weissem Eisen, welches von koncentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, verwendet werden können. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, die Gold-Silberlegirung von Blei, Kupfer und anderen unedlen Metallen vor der Scheidung möglichst zu reinigen (vrgl. die Behandlung kupferreicher Legirungen nach Rössler). Blei bildet unlösliches Bleisulfat und auch das Kupfersulfat scheidet sich sehr leicht aus, da es dem Salze an Lösungswasser fehlt. Beide Verbindungen aber behindern den Process.

Die modernen Scheideanlagen sind sehr vollkommen eingerichtet, besonders auch in Bezug auf ihre Schmelzanlagen. Alles eingelieferte Metall wird alsbald in Tiegeln eingeschmolzen und zunächst zu Barren von bestimmter Grösse gegossen, um probirt zu werden. Damit wird nach Bedarf eine Raffination verbunden, wie sie unter Feinbrennen des Silbers (vrgl. Seite 504) dargelegt worden ist. Man stellt nach Möglichkeit Legirungen her, in denen sich Gold und Silber im günstigsten Verhältniss zu einander befinden. In San Francisco hat man die Erfahrung gemacht, dass die Legirung in Platten (zu 50 kg) sich ebensogut, vielleicht besser affiniren lasse, wie in Form von Granalien; doch giebt man letzteren, die in bekannter Weise durch Eingiessen des geschmolzenen Metalles in Wasser hergestellt werden, meistens den Vorzug.

In der New Yorker Münze dienen zum Kochen des Scheideguts mit Schwefelsäure eiserne Töpfe von 45 Zoll Durchmesser, 26 Zoll Tiefe, 1,5 Zoll Wandstärke und einem Gewichte von 1100 bis 1200 Pfund. Jeder dieser Töpfe, deren neun — und ausserdem ein zehnter von etwas abweichenden Dimensionen — vorhanden sind, hat seine eigene mit Anthracit geheizte Feuerstelle, über der er in einer quadratischen Eisenplatte steht. Der Einsatz beträgt für gewöhnliche Verhältnisse 300 bis 400 Pfund, wobei die kleinere Zahl für Legirungen unter 800 Theilen, die grössere für solche von 850 Theilen Feingehalt gilt. Bei steigendem Gehalte an Silber und noch mehr an Kupfer wird wegen des grösseren Säurebedarfs entsprechend an der Charge abgebrochen. An Schwefelsäure wird etwa das vierfache Quantum des Scheideguts angewandt, wovon die grössere Hälfte sogleich, der Rest portionenweise später zugesetzt wird. Die Töpfe haben einen drei Zoll breiten Rand, und sind mit einem nach der Kugelcalotte geformten durch acht Eisenrippen versteiften Bleideckel geschlossen. Der Deckel ist doppelt durchbrochen: in die eine Oeffnung mündet ein 10 Zoll weites Rohr (mit Wasserverschluss behufs leichter Entfernung) zum Abzug der Dämpfe und Gase, die andere 17 Zoll breit und 26 Zoll lang, dient als Arbeitsöffnung und zum Chargiren. Die letztere wird mit einer Bleiplatte geschlossen, in welcher wieder eine kleinere, ebenso geschlossene Oeffnung ausgespart ist.

Nachdem die erste Lösung beendigt ist, wird die Silbersulfatlösung vorsichtig, mittelst eines Syphons aus Blei, in eine der vier Abtheilungen eines Bleikastens abgezogen, von welchen Röhrenleitungen zu Fällfässern in der tieferen Etage führen. In den Topf wird frische Säure gegeben und dann das Gold mit einem perforirten Löffel in eine mit drei Handgriffen versehene Kelle geschöpft, aus der es in den

korrespondirenden Topf der gegenüber befindlichen Reihe geschüttet wird, um in derselben Weise zum zweiten und dritten Male mit Schwefelsäure gesotten zu werden. Dies wiederholt sich im Ganzen siebenmal, und dauert fünf Tage. Nach der fünften Laugung wird das Gold in einem Bottich zuerst mit kaltem und darauf mit warmem Wasser ausgesüsst und dabei Sorge getragen, das feinvertheilte Bleisulfat durch Abschlemmen zu entfernen. Die letzten Säuren sind nicht erschöpft und werden zurückgehalten, um neuerdings gebraucht zu werden.

Nach dem letzten Sieden wird das Gold in einem fahrbaren Filterbottich, während zwei bis drei Stunden völlig ausgesüsst und da es sehr grob ist, ohne Weiteres getrocknet und in Graphittiegeln eingeschmolzen. Man erzielt auf diesem Wege Gold von 998 bis 999 Theilen Feingehalt.

Die Schwefelsäure, durch Pumpwerke in Bassins gehoben, von wo sie sich durch Rohrleitungen vertheilt, wird mittelst Hähnen an der Gebrauchsstelle abgelassen. Die Säuredämpfe suchte man früher in Bleikammern zu kondensiren, doch genügten dieselben keineswegs für den steigenden Verbrauch an Säure, welcher sich im Jahre 1885/86 in der New Yorker Scheideanstalt auf 1 700 000 Pfund belief. Jetzt wird die Kondensation in der Weise bewirkt, dass die Gase nach einander fünf mit Wasser berieselte Kokskammern durchstreichen, welche mit horizontalen oder vertikalen Bleiröhren unter einander verbunden sind. Die letzten Spuren von Säure werden vor dem Eintritt in den Kamin durch einen Regen von Alkalilösung aufgenommen. Der ganze Apparat hat eine Längenentwicklung von 500 bis 600 Fuss und wirkt so vollkommen, dass bei der Lage der Scheideanstalt innerhalb der Stadt die Umgebung in keiner Weise mehr belästigt wird.

Vier Fällgefässe (14 Fuss lang, 7 Fuss breit, 30 Zoll tief), in dem nächst tieferen Stockwerke, enthalten die aus den Kochgefässen abgezogene Silbersulfatlösung und andere Gefässe, die in jene entleert werden können, die Waschwässer von der Aussüssung des Goldes. Zur Reduktion des Silbers wird jedes Fällgefäss mit etwa 1000 Pfund zölligen Kupferplatten beschickt, durch Dampfzuleitung erhitzt, und 6 bis 7 Stunden lang in sprudelnder Bewegung gehalten. Auch die Waschwässer, aus denen sich noch etwas staubförmiges Gold abgesetzt hat, werden hinzugelassen.

Jeden Tag entfernt man aus zwei Fällgefässen das Silber, und nachdem es in der früher angegebenen Weise gewaschen und gepresst ist, bringt man es durch oxydirendes Schmelzen mit Salpeter auf einen Feingehalt von 998 bis 999 Th. Die bei der Silberfällung gewonnene Kupfersulfatlösung wird koncentrirt und durch zweimaliges Umkrystallisiren auf Kupfervitriol verarbeitet.

In der Münze zu San Francisco sucht man nach dem Verfahren von Gutzkow die Bildung von Kupfervitriol zu umgehen, indem man das Silbersulfat durch Eisenvitriol zersetzt. Zu diesem Zwecke lässt man die gesättigte Lösungsflüssigkeit sich abkühlen, wobei Silbersulfat auskrystallisirt und die zurückbleibende Mutterlauge, wenn kupferhaltige Gold-Silberlegirung verarbeitet wird, allen Kupfervitriol enthält. Die Krystalle, welche noch etwas Kupferoxydul als rothes Pulver beigemengt enthalten, werden mit eisernen Schaufeln in ein fahrbares, mit Blei ausgekleidetes Gefäss gebracht, wo sie auf dem falschen Boden abtropfen. Nachdem die wenig saure Flüssigkeit durch einen Hahn im Boden abgelassen ist, lässt man eine heisse, neutrale Eisenvitriollösung darüber fliessen. Zuerst nimmt sie das Kupfer auf, wie die bläuliche Färbung der unten abgezogenen Lösung zeigt; im weiteren Verlaufe wird sie durch Reduktion des Silbersulfates und Aufnahme von Schwefelsäure ($2 FeSO_4 + AgSO_4 = Ag + Fe_2 3SO_4$) in Folge der Bildung von Ferrisulfat braun. Wenn sie endlich wieder grün abfliesst, ist die Reduktion beendigt.

Der durch die besprochenen Scheidungsprocesse zu erreichende, allein meistens noch keineswegs genügende Feingehalt des Goldes wird durch Verschlackung der Unreinigkeiten beim Einschmelzen in Graphittiegeln noch etwas erhöht. Als Fluss- und Oxydationsmittel leisten Soda, Borax und Salpeter oder saures schwefelsaures Natron gute Dienste; doch ist es schwierig, den Feingehalt mit diesen Mitteln über 999 Th. zu treiben. Abgesehen von etwa vorhandenen Platinmetallen und einem gewissen Rückhalt an Silber, können noch Spuren von Blei, Antimon, Arsen, Zinn, Wismuth, Tellur u. s. w. vorhanden sein, welche schon in geringen Mengen das Gold spröde machen. Durch Einrühren von chlorirenden Mitteln, unter denen in Deutschland Kupferchlorid, in Amerika Salmiak den Vorzug hat, gewinnt das Gold an Zähigkeit.

Vom Silber lässt sich das Gold auf diesem Wege praktisch nicht ganz befreien; es führt hier nur das Verfahren von Rössler, das Gold in Königswasser zu lösen und wieder mit Eisenvitriol auszufällen, zum Ziel. Das Silber scheidet

sich dabei als Chlorsilber aus. Zugleich lassen sich bei dieser Operation auch die Platinmetalle gewinnen (vrgl. Seite 601), deren Entfernung früher am meisten Schwierigkeiten bereitete, da sie abgesehen von einer gewissen Löslichkeit des Platins und Palladiums durch Salpetersäure bezw. Oxydirbarkeit beim Schmelzen durch Salpeter, ebenso widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Reagentien sind wie das Gold.

Iridium und Osmiridium, welche in kalifornischem und sibirischem Gold häufig vorkommen, entfernt man in den Scheideanstalten Nordamerikas ziemlich vollständig durch Saigerung. Wenn die Tiegel mit dem geschmolzenen Metall über Nacht auf dem Roste des Windofens ruhig stehen bleiben und sehr langsam erkalten, setzt sich eine iridiumreichere Legirung zu Boden. Die unteren Theile der Blöcke werden dann abgesägt und die Saigerung mit diesen Theilen mehrmals wiederholt. Zuletzt behandelt man dieselben mit Königswasser, wobei die genannten Platinmetalle ungelöst zurückbleiben.

c. Die elektrolytische Gold- und Silberscheidung. *α.* Behandlung von Gold-Platinlegirungen. Am vollständigsten wird die Abscheidung sämmtlicher Platinmetalle durch elektrolytische Raffination erreicht, die auf der norddeutschen Affinerie in Hamburg seit einer Reihe von Jahren in grossem Massstabe ausgeführt wird. Das zu reinigende Gold hängt man in Form von Blechen in die Bäder ein. Als Kathode dient ein Blech von reinstem Golde und als Elektrolyt neutrale Goldchloridlösung. Die Platinmetalle bleiben bei der allmählichen Auflösung der Anode als grauschwarzes Pulver an derselben zurück und sinken zu Boden. Durch diesen Process kann das Gold in chemisch-reinem Zustande gewonnen werden, während bei der Behandlung mit Königswasser höchstens ein Feingehalt von 999,9 zu erreichen ist.

β. Behandlung von Silber-Goldlegirungen. Dieses von Möbius herrührende Verfahren zeichnet sich vor der Affination durch grössere Billigkeit, bei geringeren Silberverlusten aus. Ein weiterer Vortheil ist das Wegfallen der schädlichen Schwefelsäuredämpfe. Die elektrolytische Scheidung steht zu Pittsburgh und zu St. Louis in den Ver. Staaten v. N.A. in Anwendung, wo 1244 kg Silber mit 20 HP. (bezw. 933 kg mit 15 HP.) in 24 Stunden geschieden werden. Später hat auch in Deutschland die Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. eine Anlage von gleicher Leistungsfähigkeit in Betrieb gesetzt.

Die zu scheidende Legirung muss mindestens auf 950 Th. Feingehalt gebracht werden. Am ungünstigsten wirkt ein grösserer Gehalt an Kupfer, weil dieses sich mit dem Silber an der Kathode abscheidet.

Auf den Werken der „St. Louis Smelting and Refining Co.“ wird nach Schnabel Silber mit 0,005 Proc. Gold zu Platten (0,25 m lang, 0,20 m breit, 6,3 mm dick) gegossen, von denen zwei zu einer Anode vereinigt in die Bäder eingehängt werden. Als Anoden dienen dünne, gewalzte Silberbleche und als Elektrolyt eine schwache Höllensteinlösung (0,1 Proc. Salpetersäure). Es sind 10 aus dem Holze der Pechfichte (pitch pine), mit Bergwachs gedichtete Holzkästen vorhanden, deren jeder in 7 Abtheilungen zerfällt. Von den so entstehenden 70 hintereinandergeschalteten Bädern ist jedes mit 4 Elektrodenpaaren versehen. Die Spannung am Bade beträgt 1,5 Volt, die Stromdichte auf den Quadratmeter 350 Amp.

Da sich das Silber in Krystallen abscheidet, ist eine über den Bädern in Rollen bewegliche Schiebevorrichtung angeordnet, um Kurzschlüsse zu vermeiden; dieselbe besorgt auch die Laugenbewegung. Sie streift die Silberkrystalle in einen unter den Elektroden befindlichen Kasten, auf dessen oberem durchlochten Boden ein Leinwandfilter liegt. Diese werden jeden Abend aus den Bädern herausgehoben und in einen fahrbaren Sammelkasten von ähnlicher Konstruktion entleert, wo sie gewaschen und getrocknet werden. Nach dem Schmelzen zeigt das goldfreie Silber 999,5 Th. Feingehalt.

Die Anodenplatten werden in 36 bis 40 Stunden aufgezehrt. Der an ihnen zurückbleibende Goldschlamm fällt in die sie umhüllenden Baumwollensäcke. Es wird alle Wochen herausgenommen und da es noch silberhaltig ist, mit Salpetersäure ausgekocht. Nach dem Schmelzen erreicht das Gold einen Feingehalt von 999 Tausendtheilen (vrgl. Die elektrolytische Reinigung, Seite 32 bis 39).

Statistisches über das Gold. Wie gross die Menge des im Alterthum und im Mittelalter gewonnenen Goldes gewesen sein mag, ist auch nicht annähernd festzustellen; für die Zeit von der Entdeckung Amerikas bis auf die Gegenwart sind darüber eingehende kritische Untersuchungen gemacht worden (z. B. von Adolf Soetbeer: „Edelmetallproduktion seit der Entdeckung Amerikas bis zur Gegenwart.“ Gotha 1879). Nach Soetbeer belief sich die Weltproduktion von 1493 bis 1884

auf etwa 11 Millionen Kilogramm (vrgl. die Angaben von Neumann-Spallart Seite 540) und dieselbe betrug im jährlichen Durchschnitt grösserer Perioden:

1493 bis 1544	6 428 kg	1881	158 864 kg
1545 „ 1600	7 510 „	1885	159 289 „
1601 „ 1700	9 123 „	1890	181 256 „
1701 „ 1800	19 001 „	1891	189 824 „
1801 „ 1850	23 697 „	1892	196 234 „
1851 „ 1880	187 212 „		

Den Antheil der einzelnen Länder an dieser Produktion zeigt folgende Tabelle:

	1493 bis 1875 Kilogramm	1876 bis 1884 Kilogramm	1892 Kilogramm
Ver. Staaten von N.A.	2 026 100	510 700	49 654
Australien	1 812 000	415 100	50 964
Russisches Reich	1 033 655	377 090	35 429
Neugranada	1 214 500	3 666	—
Brasilien	1 037 050	15 424	—
Afrika	731 600	22 000	33 207
Mexiko	265 040	13 880	—
Peru	163 550	—	—
Bolivia	294 000	—	—
Chile	263 600	—	—
Europa (ausser Russland)	460 650	—	—
Die übrigen Länder	151 600	114 240	27 560

Die Produktionen der verschiedenen Länder stellen sich nach H a u c h e c o r n e: „Die gegenwärtige Edelmetallgewinnung der Erde“ folgendermassen:

	1880	1885	1890
Ver. Staaten v. N.A.	54 168	47 848	49 421
Australien	43 282	41 287	44 851
Russland	42 960	38 125	38 345
Columbia	6 019	3 762	5 416
Venezuela	3 423	7 033	2 512
Afrika	3 000	2 083	14 877
Oesterreich-Ungarn	1 647	1 774	2 104
Mexiko	1 488	1 304	1 154
Brasilien	1 345	204	670
Canada	1 226	1 679	2 506
Deutschland	463*	1 378*	1 855*
Japan	305	274	727
Chile	194	500	2 162
Argentinien	118	118	123
Bolivia	109	109	101
Italien	109	195	150
China	—	6 997	8 020
Britisch Indien		—	3 009
Britisch Guayana	-	—	1 693
Korea	—	—	1 128
Franz. Guayana	-	—	825
Niederl. Guayana	-	—	668
Central-Amerika	—	9	226
Frankreich	31*	—	200
Uruguay		—	140
Peru	—	180	104
Schweden	5	47	88
Summa:	159 755	156 165	181 234

Auf die V e r e i n i g t e n S t a a t e n von N.A., A u s t r a l i e n und R u s s l a n d entfällt von der gesammten Goldausbeute von 1876 bis 1884 gegen 90 Proc. Die Produktion dieser Länder ist stationär oder im Rückgange begriffen: in raschem Aufsteigen befindet sich dagegen seit 1887 A f r i k a durch die in der S ü d a f r i k a n i s c h e n R e p u b l i k entdeckten reichen Goldminen des W i t w a t e r s r a n d. Die Goldausbeute des Witwatersrand betrug:

Im Jahre	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	9 Mon. 1894
Kilogr.	1 085	7 173	11 892	15 387	22 260	37 658	45 981	ca. 40 000

* Zugefügt bezw. geändert sind die Zahlen von Frankreich und Deutschland.

Nach den Ergebnissen der ersten drei Quartale steht zu erwarten, dass die Goldproduktion Südafrikas im Jahre 1894 die der andern Länder überflügeln und ein Viertel der Weltproduktion erreichen wird.

Von den obigen Mengen wurden durch Cyankaliumlaugung (nach dem Mac Arthur-Forrest-Verfahren) gewonnen:

	Okt. bis Dec. 1891	1892	1893	Januar bis Sept. 1894
In ganz Südafrika	539	5541	10892	ca. 15394 kgr
Am Witwatersrand	539	ca. 5510	ca. 10850	ca. 14270 „

	1890	1891	1892	1893	Jan. bis Juni 1894
Die Gesamtausfuhr Deutschlands an Cyankalium betrug in 100 kgr	745	412	1641	7195	6562
Davon nach dem Transvaal	—	—	829	3883	5865

In Nordamerika sind die meisten Staaten und Territorien des Westens an der Goldproduktion betheiligt; nach Hauchecorne stellte sich die Erzeugung in Kilogramm folgendermassen:

	1879	1892
Kalifornien . .	26 482	18 056
Nevada . . .	13 542	2 365
Dakota . . .	5 146	5 567
Colorado . . .	4 853	7 975
Montana . . .	3 762	4 350
Idaho	1 806	2 590
Oregon . . .	1 730	2 107
Arizona . . .	1 204	1 610
Utah	865	933
Neu-Mexiko . .	188	1 429
Nord-Carolina .	135	118
Georgia . . .	135	142
Alaska	—	1 505
Süd-Carolina .	—	186
Michigan . . .	—	105
Andere Staaten	188	578
Summa:	60 036	49 676

Die Goldproduktion Neuseelands weist folgende Ziffern auf:

1860	141,$_{9}$	kgr
1861	6 035,$_{2}$	„
1862	12 779,$_{5}$	„
1865	17 871,$_{7}$	„
1870	16 948,$_{0}$	„
1875	11 052,$_{0}$	„
1880	9 494,$_{5}$	„
1885	7 383,$_{2}$	„
1890	6 009,$_{1}$	„
1891	7 838,$_{1}$	„
1892	7 405,$_{3}$	„

Die Goldproduktion Russlands ist sehr bedeutend. Das meiste Gold wird am Ural und in Ost- und West-Sibirien gewonnen. Die Menge desselben ist nach officiellen Quellen:

1830	383 Pud*)	=	6 274 kg
1840	458 „	=	7 502 „
1850	1 454 „ *	=	23 817 „
1861—1865 . . . . (im Durchschnitt)	1 470 „	=	24 079 „
1866—1870	1 842 „	=	30 172 „
1871—1875	2 152 „	=	35 250 „
1880	2 642 „	=	43 276 „
1885	2 015$^{3}/_{4}$ „	=	33 918 „
1888	2 146$^{3}/_{4}$ „	=	35 154 „
1889	2 272 „	=	37 215 „

*) Für die Jahre 1830 und 1840 stimmen die officiellen Quellen mit anderen Angaben nicht überein.

Von der Produktion von 1889 entfallen 172 Pud auf Berggold (Adergold); 1 974 3/4 Pud entstammen den Seifen. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass die Privatwäschen vorwärts, die der Krone zurückgehen.

Nach Kulibins Statistik der russischen Montan-Industrie vertheilte sich die Produktion wie folgt:

	Ural	Westsibirien	Ostsibirien	Summa
1880	9441 kgr	2607 kgr	31 416 kgr	43 464 kgr
1890	7870 „	2542 „	25 892 „	36 204 „

Die Goldgewinnung im Deutschen Reiche hat in den letzten 30 Jahren, ohne dass eigentliche Goldvorkommnisse neuerdings in Angriff genommen worden wären, durch die vervollkommneten Methoden der Goldscheidung ganz bedeutend zugenommen. Ein grosser Theil dieses edeln Metalles wird übrigens aus importirten Erzen gewonnen. In den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts belief sich die Ausbeute in Deutschland jährlich nur auf wenige Kilogramm (2 bis 19) Gold; im Jahre 1863 betrug sie 46 kg und stieg bis Anfang der siebenziger Jahre etwa auf das Doppelte; von da entwickelte sie sich in folgender Weise weiter:

	Kilogramm	Preis für das kg in Mark		Kilogramm	Preis für das kg in Mark
1872	327,53	—	1882	376,06	2 795,18
1873	314,95	—	1883	457,34	2 795,10
1874	365,10	—	1884	554,96	2 794,54
1875	332,25	—	1885	1 378,45	2 796,56
1876	281,33	—	1886	1 064,92	2 793,02
1877	307,87	—	1887	2 250,74	2 790,85
1878	378,48	—	1888	1 792,65	2 791,29
1879	466,69	—	1889	1 958,12	2 791,20
1880	462,96	2 790,20	1890	1 854,63	2 782,70
1881	380,64	2 791,52	1891	3 076,66	2 784,50

Die Goldproduktion verschiedener anderer europäischer Länder in Kilogrammen stellte sich folgendermaassen:

Grossbritannien:		Frankreich:	
1875	18,0	1880	31
1877	4,4	1881	39
1878	21,8	1882	46
1880	0,3	1883	105
1881	0,1	1884—1888	—
1885—1899	—	1889	400
1890	121,0	1890	200

Italien:

1889	216

	Oesterreich:	Ungarn:	Schweden:
1875	—	1 577,0	—
1880	41,3	1 604,1	12,5
1885	25,3	1 719,3	47,8
1886	16,8	1 788,7	67,4
1887	16,2	21 861,9	83,5
1888	9,9	1 806,4	75,8
1889	13,2	2 215,2	73,6
1890	21,6	2 131,4	—

Nach den Schätzungen verschiedener Autoritäten beziffert sich der jährliche Verbrauch der Hauptkulturländer an Gold zum Zwecke der Industrie und Kunst folgendermassen:

	Zusammenstellung von Ottomar Haupt („L'Histoire Monétaire de Notre Temps", Paris, pag. 21 u. 22)	Nach Soetbeer für 1880 „Verwendung des Goldes u. Silbers". Jena 1881.
Vereinigte Staaten v. N.A.	13 000 000 Doll.	8 972 100 Doll.
England	11 500 000 „	11 298 200 „
Frankreich	8 600 000 „	11 165 280 „
Deutschland	8 200 000 „	7 815 696 „
Schweiz	6 600 000 „	7 476 750 „
Oesterreich-Ungarn	—	1 638 239 „
Italien	—	2 990 700 „
Russland	—	1 595 040 „
Die übrigen civilisirten Länder	9 500 000 „	2 658 400 „
	57 400 000 Doll.	55 610 405 Doll.

Im Jahre 1883 belief sich der Werth des in den Ver. Staaten von N.A. für obige Zwecke verwendeten Goldes auf 14 459,464 Dollars und vertheilt sich auf die einzelnen Waarengattungen wie folgt:

Uhrgehäuse und Ketten	30,61 Proc.
Blattgold	7,50 „
Plattirte Waaren	3,59 „
Juwelen und Uhren	55,22 „
Chemikalien	0,22 „
Instrumente, Zahntecknik, Federn, Operngläser etc.	2,88 „

Das gegenseitige Werthverhältniss des Goldes zum Silber, von höchster Wichtigkeit da beide Metalle als Währungsmetalle dienen, war zu allen Zeiten aus den natürlichen Gründen der ungleichen Vermehrung und des ungleichen Verbrauches ein wechselndes. Im Alterthume fanden starke zeitliche wie örtliche Schwankungen statt. Nach Soetbeer gingen dieselben im fünften Jahrhundert n. Chr. Geb. von 1 : 10 bis 1 : 14,4. Mit dem Anbruch der Neuzeit wurden die Schwankungen geringer, bis sich vom siebenzehnten bis ins neunzehnte Jahrhundert das Werthverhältniss von Gold zu Silber nur zwischen 1 : 15 und 1 : 15,5 bewegte. Die starke Zunahme der Goldproduktion um die Mitte dieses Jahrhunderts in Folge der Ausbeutung der kalifornischen und australischen Lager hat das gegenseitige Werthverhältniss der Edelmetalle nicht wesentlich alterirt, wohl aber trat mit der Erschliessung der reichen Silberminen Nordamerikas seit dem Anfang der siebenziger Jahre ein starkes Fallen des Silberpreises ein. Einen sehr tiefen Stand schien derselbe bereits am 28. März 1892 in New-York mit 85 Cts. die Unze (1 kg 114,79 M.) erreicht zu haben, was einem Verhältniss von Gold zu Silber von 1 : 24,2 entspricht, doch verschlechterte sich die Relation 1894 durch den „Silbersturz" sogar bis auf 1 : 32 (Silber ca. 87 Mark das Kilogramm).

Verwendung des Goldes. Bei weitem der grösste Theil des Goldes wird ausgemünzt. Im Uebrigen findet das Gold eine ausgedehnte Verwendung im Kunstgewerbe und in der Industrie, hauptsächlich zu Uhren und Schmucksachen. Um das Gold, welches härter als Zinn und weicher als Silber ist, etwas widerstandsfähiger gegen Abnutzung zu machen, wird es mit Silber oder Kupfer legirt. Nur diese beiden Metalle eignen sich dazu, denn sie beeinträchtigen am wenigsten seine Dehnbarkeit (vrgl. Legirungen). Münzen, Schmucksachen und Gebrauchsgegenstände werden fast ausschliesslich aus solchen Legirungen gefertigt; doch werden weit mehr Gegenstände nur mit Gold überfangen als massiv hergestellt. Es giebt sehr verschiedene Arten einen Körper mit Gold zu überziehen. Plattirt wird nur Kupfer; vergoldet dagegen Silber, Messing, Bronce, Eisen, Stahl, Glas, Porcellan. Eine Vergoldung lässt sich erzielen durch Belegen mit Blattgold oder indem äusserst fein vertheiltes Gold mit einem in Salzwasser genetzten Kork einfach aufgerieben wird. Metalle lassen sich leicht galvanisch überziehen. Am solidesten ist aber eine Vergoldung im Feuer durch Einbrennen des vorher mit dem Pinsel aufgetragenen Goldes. Dieses Verfahren wird auch für Glas und Porcellan angewandt. Hierzu geeignetes pulverförmiges Gold entsteht bei der Fällung von Goldlösungen durch Eisen- oder Quecksilbersalze. In ähnlicher Weise gewinnt man auch das in der Malerei verwandte Gold. Gold wird in der Zahntechnik zu Plomben gebraucht; Goldpurpur dient zur Herstellung des Rubinglases, und von anderen Chemikalien spielt besonders Goldchlorid in der Medicin und Photographie eine Rolle.

Platin
und die Platinmetalle.

Geschichtliches. Das Platin scheint bereits im sechzehnten Jahrhundert beobachtet zu sein, wenigstens erwähnt J. C. Scaliger eines in Darien (wo wirklich Platin vorkommt) gefundenen Metalles, welches durch Feuer nicht geschmolzen werden könne. Ganz unzweifelhaft wird es von Don Antonio de Uloa in seiner Reisebeschreibung nach Südamerika als Begleiter des Goldes gekennzeichnet. Es wurde daselbst im Flusse Pinto gefunden und erhielt seine Benennung Platina als Diminutivum des spanischen plata (Silber). Das Metall fand lange keine Verwendung, da man es nicht bearbeiten konnte; die spanische Regierung verbot sogar, in der Befürchtung, die Goldmünzen möchten damit verfälscht werden, seine Ausfuhr aus Südamerika und liess das dort zu Choco gewonnene in's Meer werfen. Gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde das aus diesem Grunde damals sehr seltene Metall Gegenstand der Untersuchung europäischer Chemiker und 1750 wurde es zuerst von Watson in den „Philosophical Transactions" als eigenthümliches Metall beschrieben. Nachdem das neue Metall chemisch bereits von verschiedenen Seiten näher erforscht war, erkannte und benutzte der kurpfälzische Gesandte in Paris, Graf von Sickingen 1772, die Schweissbarkeit des Platins; 1784 stellte Achard zuerst Platintiegel her, indem er schmiedbares Platin durch Zusammenschmelzen mit Arsen gewann. 1800 lehrte Knight die Herstellung schmiedbaren Platins aus Platinsalmiak (Platinschwamm) und legte dadurch den Grund zur Platinindustrie, so dass schon 1809 die erste Retorte (ungefähr 13 kg schwer) zur Koncentration der Schwefelsäure in London angefertigt werden konnte. Den beiden französischen Chemikern Deville und Debray gelang es zuerst, grössere Mengen Platin vor dem Knallgasgebläse zu schmelzen. Auf der Londoner Ausstellung von 1862 waren Gussstücke von über 2 Ctr. Gewicht zu sehen.

Bis 1810 war die Provinz Choco in Neu-Granada die einzige Stelle, wo Platin gewonnen wurde, seitdem sind noch manche Fundorte hinzugekommen, unter denen die Entdeckung der Platinerzlagerstätten am Ural 1819, welche zur wissenschaftlichen Reise Alexander's von Humboldt, G. Rose und Ehrenberg Veranlassung gab, bei weitem die wichtigste ist.

Von den Begleitern des Platins entdeckte Wollaston 1803 das Palladium und Rhodium, Tenant 1804 in den Platinrückständen das Iridium und Osmium, Claus 1845 das Ruthenium.

Eigenschaften. Platina (Pt., A.G.: 196.7) hat ein V.Gew. von 21,46, schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse (nach Schertel bei 1775° C.) und absorbirt dabei Sauerstoff, den es beim Erstarren unter Spratzen entlässt, so dass das gegossene noch unter dem Hammer verdichtet werden muss. Das Platin krystallisirt im regulären System, seine Farbe ist weiss mit einem Stich in's Graublaue. Es ist fast so hart wie Kupfer, beinahe so fest wie Eisen und dabei in reinem Zustande sehr geschmeidig und dehnbar, so dass es zu äusserst feinem Draht ausgezogen werden kann. Seine Duktilität vermindert sich aber bereits wesentlich durch geringe Beimengungen anderer Platinmetalle, von denen Iridium dem Platin des Handels bis zu 2 Proc. zugesetzt wird, um es härter und widerstandsfähiger

gegen chemische Agentien zu machen. Eine hervorragende Eigenschaft des Platins ist seine Schweissbarkeit, welche, so lange das Platin in grösseren Mengen für unschmelzbar galt, das einzige Mittel war (aus Platinschwamm) reines, dichtes Platin zu gewinnen. Bei höherer Temperatur diffundirt Wasserstoff mit Leichtigkeit durch das Platin und ein Theil desselben wird absorbirt und bei gewöhnlicher Temperatur zurückgehalten, während die anderen Gase nicht im Stande sind, das Metall zu durchdringen.

Das Platin und seine Begleiter werden zu den edlen Metallen gezählt, weil sie wie das Gold ausserordentlich widerstandsfähig gegen chemische Reagentien sind. An der Luft ist das Platin bei jeder Temperatur unveränderlich. Im reinen Zustande wird es durch Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure nicht angegriffen, nur Königswasser löst es langsam, unter Druck rascher auf zu Platinchlorid $PtCl_4$. In Legirung mit anderen Metallen wird es dagegen leichter oxydirt. So löst Salpetersäure aus Legirungen mit Silber, Kupfer, Wismuth, Blei etc. mehr oder weniger Platin zu salpetersaurem Platinoxyd. Von trockenem Chlor wird es erst in höherer Temperatur angegriffen, und beim Glühen mit Salpeter oder durch schmelzendes Kali bei Luftzutritt oxydirt es sich sehr langsam. Mit Schwefel, Phosphor, Arsen und leichtschmelzenden Metallen legirt sich das Platin schon beim Glühen, weil diese Verbindungen und Legirungen einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben. Beim Erhitzen mit Kieselsäure und Kohle bildet sich sprödes Kieselplatin, und beim Glühen in einer reducirenden Flamme nimmt es Kohlenstoff auf, wodurch zunächst die glatte Oberfläche grau und rauh, und schliesslich das Metall spröde wird.

Das Platin ist leicht reducirbar: alle seine Salze zersetzen sich beim Glühen und hinterlassen Metall. Wenn man die saure Platinchloridlösung mit Chlorammonium versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) $(Pt, (NH_4)_2) Cl_6$ ab, welches geglüht graues, poröses Platin (Platinschwamm) liefert. Die Reduktion in Lösungen erfolgt langsamer als die des Goldes. Behandelt man eine Lösung von Platinchlorid mit organischen Stoffen, z. B. Alkohol oder mit Magnesium, Zink, Eisen etc., so schlägt sich das Platin als schwarzes Pulver (Platinschwarz, Platinmohr) nieder. Das Platin verdichtet auf seiner Oberfläche grosse Mengen Sauerstoff. Platinschwamm entzündet einen Strom Wasserstoffgas und Platinmohr oxydirt Alkohol rasch unter Erglühen zu Essigsäure.

Das Platin bildet neben dem Chlorid auch ein Chlorür ($PtCl_2$) und diesen entsprechend auch zwei Oxyde (PtO_2 und PtO) und zwei Schweflungstufen (PtS_2 und PtS).

Die Platinmetalle: Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium, Rhodium finden sich meist nur mit dem Platin zusammen und haben viele Aehnlichkeit mit demselben. Alle sind schwer schmelzbar, schwer zu oxydiren, bilden leicht reducirbare Salze und ihre Chloride geben mit Salmiak (und Chlorcalium) schwer lösliche Doppelchloride.

Iridium (A.G. 192,7) hat ein V.Gew. von 22,4, ist reinweiss aber spröde und nur bei Weissglut hämmerbar; dabei schwerschmelziger als Platin. Das Iridium bildet ausser dem Chlorür und Tetrachlorid ($IrCl_2$ und $IrCl_4$) noch ein Sesquichlorid Ir_2Cl_6. Reines Iridium wird selbst von Königswasser nicht angegriffen.

Osmium (A.G. 198,6) ist das schwerste und strengflüssigste aller Metalle. Sein V.Gew. beträgt 22,48, es ist bläulichweiss, sehr hart und verdampft bei sehr hoher Temperatur ohne zu schmelzen.

Palladium (A.G. 106,2; V.Gew. 11,4) ist weiss, weich und geschmeidig, leichter schweiss- und schmelzbar wie Platin und in koncentrirter Salpetersäure löslich. Das Metall läuft beim Erhitzen blau an. In Wasserstoff erhitzt absorbirt es bis 935 Volumtheile desselben, wodurch sein eigenes Volum um 9,8 Proc. zunimmt. Nach Graham liegt eine Legirung vor, da der Wasserstoff im Vacuum nicht entweicht.

Ruthenium (A.G. 103,5; V.Gew. 12,26) ist weiss, hart, spröde, oxydirt sich theilweise beim Schmelzen und verflüchtigt sich wie Osmium mit eigenthümlichem Geruche.

Rhodium (A.G. 104,1; V.Gew. 12,1) ist grauweiss, strengflüssiger als Platin, sehr dehn- und hämmerbar und in reinem Zustande unlöslich in Säuren; nur in Legirungen wird es von Königswasser angegriffen.

Erze und Vorkommen der Platinmetalle. Das Platin findet sich nur gediegen meist in kleinen rundlichen und eckigen Körnern auf Quarzgängen, im Dioritporphyr und Serpentin, von wo es durch Erosion in das Schuttland gelangt. Seine Gewinnung geschieht nur in den Seifen durch Schlemmen des Sandes. Die Hauptfundorte

einige Distrikte des Uralgebirges, besonders Nischne-Tagilsk und der Goroblagodatskische Bezirk, ferner findet es sich am Altai, in Neugranada (Provinz Choco), Brasilien, Peru, Kalifornien, Oregon, Nordkarolina, Mexiko, Canada, San Domingo, Haïti, Borneo, Ostindien, Britisch Columbia (B.H.Z. **1889**, 62), Spanien, Irland. — Die grössten am Ural gefundenen Stücke wogen 8,33 und 9,62 kg.

In geringen Mengen kommt das Platin in sehr vielen Mineralien vor, z. B. in Zink- und Silbererzen. In jedem Silber können Spuren davon gefunden werden; auch im Gold ist es an vielen Orten nachgewiesen, so in Nordamerika, Norwegen, Lappland, Australien, im Goldsand des Rheins u. s. w. Neuerdings soll in einem nickelhaltigen Kupferpyrit der „Canadian Copper Comp." von Prof. F. W. Clarke Platin vererzt als $PtAs_2$ aufgefunden sein.

Das durch den Waschprocess gewonnene Platinerz (Polyxen, Rohes Platin), ist nie ganz rein, sondern enthält ausser den sogenannten Platinmetallen: Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium, Rhodium meist noch Eisen und Kupfer, häufig auch Gold und Blei und als Gemengtheile Serpentin, Chrom-, Titan-, Magneteisen, Spinell, Zirkon, Quarz, Korund u. s. w. Eisenplatin von Nischne-Tagilsk enthält 15,5 bis 19 Proc. Eisen.

Von den Platinmetallen finden sich Osmium und Iridium nur im Platinerz. Sie sind meist verbunden zu Osmiridium und verbleiben nach der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser im „Platinrückstand". Der Iridiumgehalt wechselt im Osmiridium von 20 bis 70 Proc. Palladium kommt bis zu 2 Proc. im Platinerz und bis zu 10 Proc. in brasilianischem Golde vor. Es ist auch in selenhaltigen Erzen zu Tilkerode am Harz nachgewiesen worden. Ruthenium findet sich in den osmiumreichsten Körnern von Osmidium und ausserdem im Laurit $(Ru, Os)_2S_3$. Rhodium kommt im Osmiridium und besonders mit Gold legirt in Mexiko vor.

Die Zusammensetzung von Platinerzen verschiedener Fundorte ergiebt sich aus folgenden Analysen:

Erz	Kalifornien (Deville u. Debray)	Australien (Deville u. Debray)	Brasilien (Svanberg)	Ostindien (Svanberg)	Choco (Deville u. Debray)	Borneo von Bleckerode	Goroblagodatski v. Kern	Nischne Tagilsk v. Kern	Britisch Columbia nach Hoffmann magnetisch	Britisch Columbia nach Hoffmann unmagnetisch
Platin	79,85	59,80	55 44	19,64	86,20	70,21	84,50	88,87	78,43	68,19
Iridium	4.20	2,20	27,79	76,85	0,85	6,13	0,90	0,06	1.04	1,21
Osmium	0,05 (incl. Verl.)	0,80 (incl. Verl.)	—	—	—	1,15	0,06	Spur	—	—
Palladium	1,95	1,50	0,49	0,89	0,50	1,41	0,05	1.30	0,09	0,26
Ruthenium		—	—		1,40	—	—	—		—
Rhodium	0,65	1,50	6,86		—	0,50	2,90	4,44	1,70	
Eisen	4,45	4,30	4,14		7,80	5.80	7,55	10,82	9.78	7,87
Kupfer	0,75	1,10	3,30	1.78	0,60	0,34	0,60	—	3.89	3,09
Gold	0,55	2,40	—		—	3,97		—		
Osmiridium	4,95	25,00	—		0,95	8,86	2.80	0.11	3,77	14,62
Sand	2,60	1,20			0.95					
						1,13 (Eisenoxyd) 0,50 (Kupf. oxyd)			1,27 (Chromit) Sp.-Gew. 16,095	1,95 (Chromit) Sp.-Gew. 17,015

Beim Verwaschen des Platinsandes koncentrirt sich zugleich das Gold. Dieses zieht man gleich an Ort und Stelle durch wiederholtes Zusammenreiben mit Quecksilber aus. Der so vom freien Golde befreite Platinsand — auf den sich vorstehende Analysen beziehen — wird an die Platinfabriken zur weiteren Verarbeitung abgegeben.

Platinproben. Gegenstand der Probe sind Platinerze, Rückstände von der Platingewinnung und Platinlegirungen.

Die Bestimmung des Platingehaltes in Erzen geschieht am besten auf nassem Wege: auf trockenem Wege deckt sie sich mit der gegenwärtig selten oder gar nicht mehr angewandten Gewinnungsmethode von Deville und Debray (vrgl.

folg. Seite). Bei der nassen Probe werden 5 bis 10 gr Erz zunächst mit Salzsäure ausgezogen und dann mit Königswasser bis zur beendigten Zersetzung digerirt. Im zurückbleibenden Sande findet sich noch das Osmiridium. Die Lösung wird nach dem Filtriren fast bis zur Trockne eingedampft, mit Salmiak und Alkohol versetzt und der Niederschlag von Platinsalmiak und Iridiumsalmiak abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Metall gewogen.

Falls das Erz goldhaltig ist, wird die Königswasserlösung mit Salmiak versetzt, zur Trockne verdampft und aus der trocknen Masse mittelst absoluten Alkohols Goldchlorid ausgezogen. Aus der Lösung fällt man das Gold mit Eisenvitriol und im Rückstande bestimmt man nach dem Glühen in obiger Weise das Platin.

Für Legirungen giebt Perry eine einfache dokimastische Probe zur Bestimmung des Platins und der übrigen Komponenten an. Man treibt 0,1 bis 0,2 g der Legirung nach Zusatz von soviel Silber, als nach dem Goldgehalte zur Scheidung durch die Quart erforderlich ist, mit der erforderlichen Bleimenge ab, wobei gegen Ende die Temperatur recht hoch zu halten ist. Der Gewichtsverlust, der sich gegen die Einwage ergiebt, entspricht dem Gehalt der Legirung an unedlen Metallen. Der König wird ausgeplattet, zu einem Röllchen gebildet und so lange mit koncentrirter Schwefelsäure behandelt, bis das Silber weggelöst ist. Den Rückstand legiert man mit zwölfmal so viel Silber, als Platin vorhanden ist, indem man ihn mit Blei abtreibt, worauf der wiederum in Röllchenform gebrachte König mit schwacher und starker Salpetersäure (sp. Gew. 1,2 bis 1,3) wie bei der Goldsilberscheidung (vrgl. Seite 548 ff.) behandelt wird, bis das Silber und mit ihm zugleich alles Platin in Lösung gegangen ist. Der Gewichtsverlust gegen die vorhergehende Wägung des Röllchens ergiebt den Platingehalt des Probematerials. Aus dem Rückstande wird Gold durch Königswasser ausgezogen, wobei Osmiridium hinterbleibt.

Gewinnung des Platins und der Platinmetalle.

Die Verarbeitung des Platinerzes kann auf nassem oder trockenem Wege geschehen. Der letztere ist von Deville und Debray angegeben, um die umständlichen Methoden des nassen Weges zu umgehen, wird aber kaum noch angewandt, da Iridium und Rhodium hierbei vom Platin nicht zu trennen sind und in den wechselnd zusammengesetzten Legirungen die Eigenschaften des Platins in unbestimmter Weise verändern.

Auf nassem Wege ist eine grosse Zahl von Methoden zur Trennung des Platins von seinen Begleitern angegeben worden. Dieselben fallen mehr oder weniger in das Gebiet der analytischen Chemie. In jüngster Zeit führten die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt dazu, ganz reines Platin, Iridium und Rhodium zur Anfertigung von Thermoelementen, welche dem Zwecke von Temperaturmessungen dienen, herzustellen.

Die Gewinnung des Platins auf trockenem Wege.

Das Verfahren von Deville und Debray (D. **153**, 38; **154**, 130, 199, 287, 383; **165**, 198, 205) beruht auf der Eigenschaft des Platins und seiner Begleiter sich mit Blei zu legiren, was bei der Verbindung mit Osmiridium nicht der Fall ist. Die Operation wird in einem kleinen Flammofen auf einer Mergelsohle vorgenommen, in den etwa 100 kg Platinerz und ebensoviel Bleiglanz eingesetzt werden. Unter beständigem Umrühren bildet sich ein Bleistein, welcher unter Ausscheidung von Blei alles Eisen als Schwefeleisen aufnimmt, und eine Platinlegirung mit Blei. Hierauf setzt man etwas leicht schmelzbares Glas und bei gesteigerter Hitze 200 kg Bleiglätte zu und leitet die Operation so, dass dem Bleistein sämmtlicher Schwefel entzogen wird. Die

bleireiche Platinlegirung trennt man von dem zu Boden gegangenen Osmiridium und unterwirft sie dem Abtreibeprocess bei lebhaftem Luftzuge. Kleinere Mengen Platinerz können in gleicher Weise im Tiegel behandelt werden. Von der Legirung wird dann der untere Theil, welcher das zu Boden gegangene Osmiridium enthält, abgesägt.

Nach der Kupellation enthält das Platin noch 6 bis 7 Proc. Blei. Von diesem und den weiteren Verunreinigungen wird es durch ein raffinirendes Schmelzen mit Knallgas in einem kleinen Ofen mit Kalkfutter befreit. Unter Umständen kann auch Platinerz direkt in diesem Ofen eingeschmolzen und unter Zusatz von Kalk so lange gefeint werden, bis es rein ist. Gold, Palladium, Osmium, Silber, Kupfer, Eisen etc. sollen hierbei theils verflüchtigt, theils als Oxyde vom Kalk aufgesogen werden. Besonders geeignet ist diese Behandlung für Platin, welches von den beim Gebrauche aufgenommenen Verunreinigungen: Schwefel, Silicium, Kohlenstoff, Phosphor, Arsen u. s. w., befreit werden soll.

Nach Deville's Angabe wurde das geschmolzene Platin in Kalkformen gegossen; gegenwärtig giesst man es allgemein nach dem Vorgange von Heräus in Hanau in eiserne Formen, welche mit einem Platinbleche von 1 mm Dicke ausgesetzt sind.

Nachdem die Elektricität nicht nur zur Raffination und Scheidung der Metalle sondern auch in der Pyrotechnik erfolgreiche Verwendung gefunden hat, kann das Deville'sche Verfahren durch sie erneute Bedeutung gewinnen. Die Schwierigkeiten, welche das Schmelzen grösserer Mengen Platin im Deville'schen Ofen verursachte, da wegen der Dissociation von Kohlensäure und Wasserdampf der pyrometrische Effekt nach Deville und Bunsen 2500 bis 2800° C. nicht überschreiten kann, sind durch Einführung des elektrischen Schmelzofens von Siemens (B.H.Z. **1881**, 52; **1883**, 66) gehoben, der es ermöglicht, das Platin im elektrischen Lichtbogen mit Leichtigkeit abzuschmelzen.

Die Gewinnung des Platins auf nassem Wege.

1. Das Verfahren von G. Matthey (B. H. Z. **1880**, 28). Zur Herstellung von reinem Platin schmilzt Matthey das rohe Platin mit der sechsfachen Menge Blei zusammen und behandelt die Legirung in Granalienform mit Salpetersäure, bis das als schwarzes Pulver zurückbleibende Platin frei von Eisen und Palladium ist und ausser Iridium nur noch geringe Mengen Blei, Rhodium und andere Platinmetalle enthält. Nach dem Kochen mit Königswasser bleibt Iridium ungelöst zurück. Aus der Lösung wird das Blei mit Schwefelsäure, und dann das Platin mit überschüssigem Salmiak und Kochsalz gefällt. Bei Anwesenheit von Rhodium ist der Platinsalmiak rosafarben statt reingelb gefärbt. Durch Glühen des Salmiakniederschlages mit saurem schwefelsaurem Kali wird das Platin zu einer schwarzen, schwammigen Masse (sp. Gew. 21,46) reducirt; das Rhodium aber lässt sich durch Wasser als schwefelsaures Rhodiumkali ausziehen. Hess schlägt vor, um an Zeit und an Königswasser zu sparen, das Rohplatin mit der 4 bis 5fachen Menge Zink zu legiren und die Legirung zuerst

mit Schwefelsäure, dann erst mit Königswasser zu behandeln (Erdmann's Journ. f. prakt. Ch., Bd. **40**, 498; vrgl. Bd. **78**, 369).

2. Die Verfahren in der Münze zu Petersburg. Zur Zeit der Ausmünzung des Platins musste in Russland alles Platin in der Münze zur Einlösung kommen, später geschah die Raffination nur noch auf Wunsch und Rechnung der Einlöser. Im Jahre 1834 verarbeitete man dort täglich ein Pud (16,38 kg) Rohplatin mit einem Kostenaufgang von 235 Mark für das Kilogramm geschmiedetes Platin nach einem dem Wallaston'schen ähnlichen Verfahren (Poggendorf's Ann., Bd. **15** und Bd. **40**). Das Platinerz wurde in Königswasser gelöst, der Rückstand (ausser Sand: Osmiridium, wenig Platin und einen Theil der anderen Platinmetalle enthaltend) für sich weiter verarbeitet, und beim Fällen des Platinsalmiaks durch grossen Säureüberschuss das Mitfallen des Iridiums nach Möglichkeit verhindert. Später wandte man die Methode von Döbereiner an, welche auf der Annahme beruht, dass in verdünnten, schwachsauren Chloridlösungen, bei Ausschluss des Lichtes, durch Kalkwasser die Platinmetalle, nicht aber das Platin selbst gefällt würden (Liebig's Annal., Bd. **14**, 10, 251). Nachdem Schneider gezeigt hatte, dass die Voraussetzung nicht zutreffe, indem sowohl Platin mitfalle, als Iridium in Lösung bleibe, führte man dessen eigene Methode ein (D. **190**. 118), welche iridiumfreies Platin liefert. Das Platinerz wird nach diesem Verfahren in Königswasser mit einem Ueberschuss von Salzsäure gelöst, damit das Iridium und Rhodium beim Eindampfen in Sesquioxyde übergehen, welche später durch Salmiak nicht gefällt werden. Die Lösung wird nahezu bis zur Trockniss eingedampft. nach dem Verdünnen mit Wasser, bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt, und während des Siedens etwas Alkohol zugefügt. Der entstandene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung reiner Platinsalmiak gefällt.

3. Verfahren in der Fabrik von Heräus in Hanau (Amtl. Ber. über d. Wiener Weltausst. i. J. **1873**, Bd. **III**, 999). Das Platinerz wird mit Königswasser, verdünnt durch zwei Theile Wasser, unter 12 Zoll Wasserdruck — zur Beschleunigung der Lösung — digerirt. Da aus den ursprünglichen Lösungen des Platinerzes durch Salmiak (aus dem Tetrachlorid hervorgehender) braunrother Iridiumsalmiak gefällt wird, erhitzt man nach dem Abdampfen zur Trockniss den Rückstand auf 125° C., bei welcher Temperatur die Chloride von Iridium und Palladium (vor denen des Platins) zu Chlorür reducirt werden. Weil diese keine schwerlöslichen Doppelsalze bilden, fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung beim Zusatz von Chlorammonium reiner Platinsalmiak, während sich beim Eindampfen der Mutterlaugen Iridiumsalmiak abscheidet. Aus der verbleibenden Lösung wird der Rest der Metalle durch Eisendrehspähne abgeschieden, das überschüssige Eisen mit Salzsäure ausgezogen, und die gefällten Metalle neuerdings in Königswasser gelöst, um bei einer Wiederholung der beschriebenen Operationen weitere Mengen von Platin- und Iridiumsalmiak zu erhalten. Aus den Mutterlaugen und den Rückständen vom Lösen des Erzes werden die das Platin begleitenden Metalle gewonnen.

Der Platinsalmiak liefert beim Glühen Platinschwamm. Dieser wird zusammengepresst, dann in Stücke gebrochen und in Kalktiegeln eingeschmolzen.

4. Verfahren von Wyott (Engin. a. Ming. Journ. 44. 273). Beim Lösen der Platinerze in Königswasser geht Platin, Palladium und Rhodium in Lösung, aus welcher zunächst mit Chlorammonium Platinsalmiak gefällt wird. Das Filtrat neutralisirt man mit Soda und versetzt es mit Cyanquecksilber, worauf das Palladium sich als Cyanür ($PdCy_2$) niederschlägt. Die Lösung enthält dann nur noch Rhodium. — Wird der in Königswasser unlösliche Rückstand im Luftstrom erhitzt, so verflüchtigt sich Osmium als Ueberosmiumsäure (OsO_4); Rhodium lagert sich im heissen Theile des Rohres als Rhodiumoxyd (RhO_2) ab. Aus dem jetzt verbleibenden Rückstande, nachdem er mit Kochsalz gemischt und im Chlorstrome erhitzt ist, löst dann kochendes Wasser Natrium-Iridiumchlorid ($IrNa_2Cl_6$).

5. Gewinnung der Platinmetalle auf der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt am Main (D. 224, 414). Die bei der Fällung des Goldes entstehende Eisenchloridlösung (vrgl. Seite 575) enthält neben feinzertheiltem Golde unter Umständen noch Platinmetalle und ausserdem: Chlorsilber, Kupfer, Antimon, Blei, Wismuth, Arsen, Zinn, Selen (Tellur). Diese Körper werden durch Eisen (Knopflech) gefällt. Den vierteljährlich gesammelten Schlamm befreit man durch Digestion mit Eisenchlorid und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure nach Möglichkeit von Eisen und Kupfer und schmilzt ihn, nach dem Trocknen, mit Soda und Kohle ein. Es fällt eine Schlacke, welche zur Verarbeitung auf Selen gesammelt wird, und ein Metallkönig. Dieser wird umgeschmolzen, granulirt und die Granalien durch Digestion mit (überschüssige Salzsäure enthaltendem) Königswasser gänzlich von Kupfer befreit. Eingelegte Kupferdrähte fällen die in Lösung gegangenen übrigen Metalle wieder aus. Nach Entfernung des Kupfers löst man die Metalle in Königswasser und scheidet durch Verdünnen das Antimon als Algarothpulver ab. Nach dem Eindampfen der abgegossenen Lösung auf die frühere Koncentration fällt man, um nicht wieder Eisen in die Lösung zu bringen, das Gold statt durch Eisenchlorür durch den galvanischen Strom. Die Lösung liefert nun beim Versetzen mit Salmiak rein gelben Platinsalmiak, aus dem durch Ausglühen ein Platinschwamm mit nur 0,005 Proc. verunreinigenden Metallen erhalten wird. Die zurückbleibende Flüssigkeit dient zunächst zu weiteren Fällungen von Platinsalmiak, wobei sich Iridium und Palladium darin anreichern: ersteres krystallisirt beim Eindampfen als unreiner Iridiumsalmiak aus, letzteres wird aus den Mutterlaugen mit Ammoniak und Salzsäure als Palladiumsalmiak gefällt.

6. Scheidung der Platinmetalle vom Gold in den nordamerikanischen Münzen (B. H. Z. 1887, 255). In den aus dem Westen eingelieferten Goldbarren finden sich häufig grössere oder geringere Mengen von Platinmetallen, welche insgesammt als „Iridium" bezeichnet werden. Beim Schmelzen mit der zwei- bis dreifachen Menge Silber in Tiegeln saigert das Iridium aus und sammelt sich am Boden. Die iridiumhaltigen Stücke werden gesammelt, und da sie noch stark gold-

haltig sind, entzieht man ihnen das Gold durch wiederholtes Schmelzen mit Silber.

Die Scheidung der Platinmetalle vom Golde und Silber auf elektrolytischem Wege ist auf Seite 589 behandelt. Das Platin selbst kann von Iridium und Rhodium unter Anwendung eines Bades von saurer Platinchloridlösung unter Anwendung geringer Stromdichte geschieden werden.

7. Gewinnung von reinem Iridium. Das aus gewöhnlicher Lösung erhaltene Iridium enthält noch Platin, Rhodium, Ruthenium und Eisen, nachdem es von Osmium durch langes Kochen mit Königswasser und Fällen mit Chlorammonium befreit ist. Diese Legirung wird in fein vertheilter Form mit der zehnfachen Menge Blei einige Stunden lang geschmolzen, hierauf das Blei mit Salpetersäure weggelöst und der Rückstand so lange mit Königswasser digerirt, bis eine krystallinische Masse der Metallchloride entstanden ist. Diese schmilzt man mit doppelt schwefelsaurem Kali bei hoher Temperatur, wodurch ein grosser Theil des Rhodiums (als Sesquioxyd) entfernt wird. Hierauf behandelt man das Iridium mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyd uud der dreifachen Menge Salpeter in einer Goldpfanne und setzt die Schmelzung fort, bis Eisenoxyd, iridiumsaures und rutheniumsaures Kali entstanden ist. Letzteres giebt mit Wasser eine orangerothe Lösung, während das blaue Iridiumsalz ungelöst mit dem Eisenoxyd zurückbleibt. Zum Extrahiren der letzten Spuren von Ruthenium wird das Salz wiederholt mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron behandelt, bis schwacher Alkohol und unterchlorigsaures Natron sich nicht mehr roth färben. Zuletzt wird noch etwas Eisen durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Kali entfernt.

Statistisches über das Platin. Bei weitem die grösste Menge des Platins wird in Russland gewonnen, wo die Ausbeutung der Lager am Ural 1825 begann. In den dreissiger und vierziger Jahren wurden vorübergehend Münzen aus dem Metall geprägt, was eine starke Steigerung der Produktion (1843 auf $213\frac{3}{4}$ Pud) zur Folge hatte.

Nach der officiellen russischen Statistik wurden seit 1825 folgende Mengen an Platin gewonnen:

Jahr	Pud	Pfd.	kg	Jahr	Pud	Pfd.	kg
1825	10	—	164	1878	126	13	2069
1830	107	—	1753	1879	138	10	2264
1840	108	—	1916	1880	179	37	2948
1843	$213\frac{3}{4}$	—	3927	1881	182	10	2985
1850	10	—	164	1882	249	11	4083
1860	61	—	999	1883	215	33	3535
1870	118	—	1925	1884	136	24	2237
1871	125	—	2048	1885	158	8	2591
1872	93	—	1523	1886	263	21	4316
1873	96	9	1576	1887	269	4	4407
1874	122	39	2014	1888	165	35	2717
1875	94	7	1543	1889	67	$38\frac{1}{2}$	1113
1876	96	8	1575	1890	85	—	1392
1877	105	16	1726	1891	258	25	4226

Von der Ausbeute des Jahres 1881 entfallen 75 Pud = 1229 kg auf Nischne-Tagilsk und der Rest von 107 Pud = 1756 kg vertheilt sich auf die übrigen Fundstellen: Kresto Wosdwishensk, Werchotursk und den Bogoslaw'schen Bezirk. Der Gehalt des Rohplatins an Platin in den letzten Jahren wird zu 80,59 Proc. Platin angegeben. Die Ausbeute des Jahres 1891 hatte einen Werth von anderthalb Millionen Rubel.

In den Vereinigten Staaten v. N.A. werden bei der Goldscheidung geringe Mengen Platin und Platinmetalle (Iridium und Platiniridium) gewonnen, deren Mengen die officielle Statistik der Republik für den Zeitraum von 1882 bis 1887 wie folgt angiebt:

1882	6,2 kg	1885	7,8 kg
1883	6,2 „	1886	10,9 „
1884	4,7 „	1887	13,9 „

Daselbst wird auch die Produktion von Britisch Columbia für 1888 auf 44 und für 1889 auf 47 kg beziffert. Für die übrigen Länder, in denen Platin gewonnen wird, Peru, Brasilien, St. Domingo, Borneo, liegen keine Angaben über die Ausbeute vor; doch mögen Schätzungen derselben auf 500 bis 700 kg der Wahrheit nahe kommen. Die Weltproduktion an Platin würde demnach in den letzten zehn Jahren zwischen 2000 und 5000 kg im Jahre geschwankt und durchschnittlich gegen 3700 betragen haben.

Der Preis des Platins ist starken Schwankungen unterworfen. Nach Mittheilungen von W. C. Heraeus in Hanau kostete das Platin in den siebenziger Jahren durchschnittlich 800 Mark und Anfang der achtziger Jahre 1000 Mark das Kilogramm. Bis Ende 1889 stieg der Preis auf 1200 Mark. Im Jahre 1890 wurde der Platinamarkt durch eine Ringbildung der Grubenbesitzer im Ural stark beeinflusst. Im August 1890 war Platin für 2400 Mark kaum zu haben; der Preis ging aber bis zum December desselben Jahres auf 1750 Mark zurück und fiel dann weiter (December 1891 1100 Mark), bis er 1892 zeitweilig nur 900 Mark betrug. Von da ab hob er sich bis Ende 1892 auf 1300 Mark, auf welcher Höhe er sich mit geringen Schwankungen auch im Jahre 1893 hielt.

Verwendung des Platins und der Platinmetalle. Die Hauptmenge des Platins wird zu Kesseln für Affinirwerke, besonders zur Koncentration der Schwefelsäure, und zu Laboratoriumsgeräthen wie: Schalen, Tiegeln, Blech, Draht, Zangen, Löffel u. s. w. benutzt. Weiter findet das Platin Verwendung zu Röhren, bei galvanischen Elementen, zu Blitzableiterspitzen, Zündlöchern an Gewehren, Normalmaassen, in der Elektrotechnik, ferner zum Plattiren von (kupfernen oder messingnen) Gefässen, Wagebalken an chemischen Wagen, Gewichten, zum Imprägniren von Asbest und dergleichen. Neuerdings hat das Platin und seine Legirungen mit Rhodium und Iridium eine wichtige Verwendung für Thermoelemente zum Messen hoher Temperaturen gefunden. Die russische Regierung liess in den Jahren 1827 bis 1845, als es für das gewonnene Platin an Verwendung fehlte, Münzen daraus schlagen, gab jedoch den Versuch wieder auf, da die jährliche Ausbeute und damit der Preis des Metalles zu grossen Schwankungen unterworfen waren. Gegenwärtig dient Platin gelegentlich noch zum Anfertigen von Medaillen.

Platinschwamm dient zu (Döbereinerschen) Feuerzeugen und auch bei Platinmohr wird die starke Oxydationswirkung, die es durch Verdichten von Sauerstoff auf seiner Oberfläche veranlasst, in mannichfacher Weise z. B. bei Räucherapparaten ausgenutzt. Das Platin wird zu galvanischen Ueberzügen auf anderen Metallen und seine Salze in der Photographie, Porcellanmalerei und zum Verplatiniren von Glas gebraucht.

In manchen Verwendungen treten die Begleiter des Platins für dasselbe ein oder haben vor ihm den Vorzug. In der Juwelirkunst, zu feinen Konstruktionstheilen für Uhren, an astronomischen Instrumenten, in der Zahntechnik wird bald Platin bald Palladium gebraucht. Iridium ist geeignet zu Spitzen bei galvanischen Batterien, Osmium zu Zapfen und Spitzen von Compassen auf Seeschiffen; beide Metalle zu Goldfederspitzen. Iridium liefert ausserdem gute Farben in der Porcellanmalerei und Palladium ebenso gute Spiegel wie Platin.

Quecksilber.

Geschichtliches. Das Quecksilber wird zuerst von Theophrast um 300 v. Chr. Geb. erwähnt. Derselbe theilt mit, dass es durch Zerreiben von Zinnober mit Essig in kupfernen Gefässen gewonnen werde. Nach Dioskorides (erstes Jahrhundert n. Chr. Geb.), erfolgt die Abscheidung des Metalles durch Destillation in irdenen Gefässen mit aufluttirtem Deckel, welche mit Zinnober und Eisen beschickt sind. Das Quecksilber sammelte man von den Deckeln, an denen es sich verdichtete. Bei ihm kommt zuerst der Name *ὑδράργυρος* (Wassersilber) vor, während Plinius das natürlich vorkommende als argentum vivum von dem künstlich hergestellten hydrargyrum unterscheidet. Ihm sowohl wie Vitruv waren die giftigen Eigenschaften des Quecksilbers bekannt. Der letztere nennt das Mineral, aus welchem das Quecksilber gewonnen wurde (unzweifelhaft Zinnober) minium. Mit Zinnober bezeichneten die Alten lediglich rothe Pflanzenfarbstoffe; erst später hat sich dieser Name für das Schwefelquecksilber eingebürgert. Im vierten Jahrhundert n. Chr. G. machten die Alexandriner Mittheilungen über die künstliche Herstellung von Zinnober aus metallischem Quecksilber und Schwefel. Als Länder, welche im Alterthum Quecksilber lieferten, werden Armenien, Caramanien, Cappadocien, Aethiopien, hauptsächlich aber Spanien genannt. Auch die die vor kurzem zu Avala in Serbien wieder aufgenommenen Baue sind sehr alt. Wahrscheinlich gewann man in letzterem Lande bereits damals das Metall aus dem noch heute berühmten Bergwerk Almadén, dessen arabischer Name (= Grube) den Bergbau der Mauren bezeugt. Es ist anzunehmen, dass schon die Phönicier dasselbe ausbeuteten. Die Griechen bezogen bereits im achten Jahrhundert v. Chr. G. Zinnober aus Spanien. Zu Plinius' Zeit war Almadén römisches Staatseigenthum, dessen Betrieb verpachtet und sehr sorgfältig überwacht wurde. Die Reinigung des dort gewonnenen Zinnobers — 10000 Pfund im Jahr — erfolgte in Rom durch Schlemmen. Im Mittelalter ging die Grube Almadén in verschiedene Hände über und wurde 1525 an die Familie Fugger verpachtet, welche grosse Reichthümer aus ihr zog, bis 1645 die spanische Regierung die Verwaltung wieder übernahm, in deren Besitz sie sich noch gegenwärtig befindet.

Die Alten bedienten sich des Zinnobers hauptsächlich als Farbmaterial zum Malen und Schminken. Quecksilber wurde nur in geringem Maasse gewonnen, wie schon die Art der Verhüttung schliessen lässt. Man benützte es bei der Vergoldung des Kupfers, auf welches mittelst desselben Blattgold aufgeklebt und durch Brennen befestigt wurde. Auch die Verbindung des Quecksilbers mit anderen Metallen zu Amalgamen war im Alterthum bekannt und fand in geringem Umfange zur Gewinnung des Goldes Anwendung, ohne dass indessen die Wichtigkeit des Amalgamationsprocesses erkannt worden wäre.

Im Mittelalter befassten sich die Alchemisten sehr viel mit diesem Metalle, dem sie eine wichtige Rolle bei ihren Bestrebungen, durch Verwandlung von Metallen Gold zu erzeugen, beimassen. Auf diese Weise wurden die Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen frühzeitig erforscht, besonders seit man es — gleich dem Antimon — in die Medicin einführte, welchen Platz es bis heute behauptet hat. Im Alterthume und bis spät in's Mittelalter war der metallische Charakter des bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Quecksilbers verkannt worden. Basilius Valentinus war der erste, der es — in der zweiten Hälfte des fünf-

zehnten Jahrhunderts — als Metall ansprach; trotzdem wurde es von Brandt noch 1735 für ein Halbmetall gehalten, bis Braun in Petersburg 1759 die Entdeckung machte, dass Quecksilber durch Kältemischungen fest werde, dabei aber geschmeidig bleibe, wodurch sein metallischer Charakter endgiltig festgestellt war.

Die Zinnoberlager zu Idria wurden Ende des fünfzehnten Jahrhunderts entdeckt und zunächst durch Private ausgebeutet, bis sie im Jahre 1580 in den Besitz der österreichischen Regierung übergingen, in deren Händen sie sich noch befinden. In Peru waren die Zinnoberlager von Huancavelica schon vor Alters den Indianern bekannt. 1566 begann der eigentliche Betrieb durch die spanische Regierung, deren Rechtsnachfolgerin bei der Losreissung Perus von Spanien die peruanische Regierung wurde. Nach der Entdeckung der nordamerikanischen Gold- und Silberminen, seit der Mitte dieses Jahrhunderts, stellte sich daselbst ein grosser Quecksilberbedarf für Amalgamationszwecke ein, der bald durch die gleichzeitige Auffindung und Ausbeutung der Quecksilbererzlager in Kalifornien gedeckt wurde. Durch diese Konkurrenz wurde das von dem Hause Rothschild in der alten Welt auf dem Quecksilbermarkt ausgeübte Monopol erschüttert. Die kalifornischen Gruben producieren seit dieser Zeit mehr als Almadén, und fast so viel wie dieses und Idria zusammen. Der Quecksilberpreis ist seitdem — nach einigen Schwankungen — dauernd unter die Hälfte des früheren heruntergegangen, wodurch die Amalgamation selbst armer Erze ermöglicht ist.

Eigenschaften. Quecksilber (Hg; A.G. 199,80) ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Im reinen Zustande hat es eine silberweisse Farbe mit einem Stich ins Bläuliche und starken Metallglanz. In sehr dünnen Schichten ist es blauviolett durchscheinend. Verunreinigtes Quecksilber wird bald blind und zieht beim Fliessen über Glas oder Papier einen Schweif, während reines eine vollkommen runde Oberfläche behält. Das Metall erstarrt bei etwa 39,5° C. unter dem Gefrierpunkte des Wassers, wobei es in Oktaëdern krystallisirt, zu einer zinnweissen Masse, welche sehr geschmeidig, hämmerbar und weich wie Blei ist. Das V.Gew. des festen Quecksilbers beträgt 14,39 und im flüssigen Zustande bei 0° nach Regnault 13,5959. Bei 357° C. siedet es und bildet einen farblosen Dampf. Eine Verdunstung des Quecksilbers findet indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur und von 40° C. ab in sehr bemerkbarer Weise statt. Einige Metalle, namentlich Blei und Zink, verringern schon in geringen Mengen die Verflüchtigung des Quecksilbers bedeutend, während Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Zinn u. a. ohne Einfluss sind. Durch Verreiben mit Zucker, Schwefel, Fett oder durch Schütteln mit verschiedenen Flüssigkeiten wie Salpeterlösung, Essigsäure etc. kann man das Quecksilber in einen sehr fein zertheilten Zustand bringen. Das Quecksilber dehnt sich zwischen 0 und 100° C. nahezu gleichförmig aus. Wenn sein Volum bei 0° gleich 1 gesetzt wird, so beträgt dasselbe bei 100° nach Regnault 1,018153. Die specifische Wärme des Quecksilbers ist zu 0,0333 ermittelt. Das specifische Leitungsvermögen des Metalles für Elektricität ist sehr gering und erreicht nach Mathiessen bei 22,8° C. (Silber gleich 100) nur 1,63.

Das Quecksilber bleibt an der Luft in gewöhnlicher Temperatur unverändert; bei längerem Erhitzen oxydirt es sich zu rothem, krystallinischem Quecksilberoxyd (HgO), welches sich durch stärkeres Erhitzen wieder in Metall und Sauerstoff zersetzt, unter Verflüchtigung des ersteren. Bei der Verdichtung bildet sich wieder etwas Oxyd und verunreinigt das Metall, welches dadurch zähflüssig wird. Auf nassem Wege erhält man aus den Lösungen der Quecksilberoxydsalze nur amorphes Quecksilberoxyd als gelbes Pulver. Aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze erhält man Quecksilberoxydul (Hg_2O), welches sich leicht in Oxyd und Sauerstoff zersetzt. Verdünnte Schwefelsäure greift bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber nicht an, die koncentrirte Säure dagegen löst es in der Siedehitze unter Entwicklung von schwefliger Säure und zwar zu Oxydulsalz, wenn Quecksilber im Ueberschusse vorhanden ist, im anderen Falle zu Oxydsalz. Ebenso verhält sich Salpetersäure, welche schon in verdünntem Zustande lösend wirkt. Salzsäure greift das Quecksilber nicht an.

Mit Chlor und Schwefel verbindet sich das Quecksilber direkt. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht durch wässeriges wie durch gasförmiges Chlor Quecksilberchlorür, beim Erhitzen in Chlorgas aber verbrennt es mit rother Flamme zu Chlorür (HgCl) und zu Chlorid ($HgCl_2$). Ersteres (Calomel, ein wichtiges Arzneimittel) erhält man rein durch Vermischen eines Quecksilberoxydulsalzes mit Chlorwasserstoffsäure als weisses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, letzteres (Sublimat) durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasser-

stoffsäure oder durch Erhitzen von Quecksilberoxydsulfat mit Chlornatrium, wobei es sublimirt. Es löst sich in 18 Theilen kalten Wassers und ist eins der stärksten Metallgifte.

Schwefelquecksilber (HgS) bildet das hauptsächliche Quecksilbererz, den Zinnober. Der für den Handel bestimmte wird auf den Hüttenwerken künstlich aus Schwefel und Quecksilber hergestellt. Diese verbinden sich, wenn man sie zusammen erhitzt, direkt zu Zinnober; beim Zusammenreiben der Bestandtheile dagegen zu amorphem, schwarzem Schwefelquecksilber, welches bei der Sublimation in krystallisirten, braunrothen Zinnober übergeht. Beim Pulvern wird derselbe scharlachroth. Auch das schwarze Schwefelquecksilber, welches durch Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff aus den Lösungen der Quecksilbersalze gefällt wird (bei Oxydulsalzen mit feinvertheiltem metallischem Quecksilber vermischt), geht beim anhaltenden Reiben plötzlich in rothen Zinnober über. Derselbe hat ein Volumgewicht von 8, schwärzt sich beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur an der Luft, indem Quecksilberdämpfe und schweflige Säure entweichen. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelquecksilber in der Hitze wird ebenfalls das Metall unter Bildung von Schwefelkohlenstoff bezw. Schwefelwasserstoff frei. Durch andere Metalle: Eisen, Kupfer, Zink u. s. f. wird der Zinnober leicht entschwefelt. In der Hüttenmännischen Technik wird hierzu nur das Eisen angewendet.

Die Dämpfe des Quecksilbers sind äusserst giftig und ebenso die löslichen Quecksilberverbindungen. Mit den meisten anderen Metallen bildet das Quecksilber Legirungen, die Amalgame (vrgl. Legirungen), welche für die Metallurgie von grosser Bedeutung sind.

Erze und Vorkommen derselben. Das Quecksilber wird fast nur aus einem einzigen Erze, dem Zinnober gewonnen; alle anderen Verbindungen desselben sind daneben von untergeordneter Bedeutung:

Zinnober (Cinnabarit, Merkurblende) HgS, mit 86,2 Proc. Quecksilber und 13,8 Proc. Schwefel, krystallisirt in kleinen rhomboëdrischen Krystallen; findet sich aber gewöhnlich derb, eingesprengt und angeflogen in körnigen, dichten und erdigen Aggregaten. Das Mineral hat Diamantglanz, eine cochenillrothe Farbe und scharlachrothen Strich. Die Härte beträgt nur 2 bis 2,5, das spec. Gew. 8 bis 8,2. — In Kalifornien findet sich eine amorphe schwarze Modifikation des Schwefelquecksilbers, der Metacinnabarit mit schwarzem Strich und einem spec. Gew. von 7,7. — Eine mineralogische Seltenheit ist Selenquecksilber.

Gediegenes Quecksilber trifft man in geringen Mengen auf allen Lagerstätten der Quecksilbererze als Zersetzungsprodukt des Zinnobers. In Kalifornien findet es sich reichlich am Ausbeissen der Gänge. Es enthält häufig etwas Silber: auch kommen regulär krystallisirende silberreiche Varietäten (Amalgamit) mit 37 bis 74 Proc. Quecksilber vor.

Quecksilberhornerz (Chlorquecksilber), $HgCl$ mit 85 Proc. Quecksilber, tetragonal krystallisirend, ist ebenfalls ein Begleiter des Zinnobers auf seinen Lagerstätten. Zu Idria hat man auch noch Idrialit (Quecksilberbranderz), ein Gemenge von Idrialin (C_3H_2) mit Zinnober, sowie Varietäten desselben, Quecksilberlebererz und Korallenerz, unterschieden.

Zur Quecksilbergewinnung dienen in Ungarn auch Antimon-Arsenfahlerze, welche nur wenig Silber aber bis zu 17 Proc. Quecksilber führen.

Zinnober findet sich in grösseren Massen auf eigenen Lagern, welche verschiedenen Gebirgsbildungen vom Silur bis zur Tertiärformation angehören. Das bedeutendste Quecksilbererzlager wird seit Jahrtausenden zu Almadén in der Sierra Morena (spanische Provinz Estremadura) abgebaut. Die Ablagerungen sind grössten Theils devonisch. Das vorherrschende Gestein ist Thonschiefer mit Einlagerungen von Quarziten und Sandsteinen. Dem Erzvorkommen spricht Nöggerath durchaus den gang- oder lagerförmigen Charakter ab. Zinnober (und gediegenes Quecksilber) imprägniren fast ausschliesslich die in ungestörter Lagerung befindlichen Schichten der Sandsteine. Zu Almadén werden drei parallel laufende, sechs Meter mächtige Erzlagerstätten übereinander abgebaut. Die Erze unterliegen nur der Handscheidung, und nach der Reichhaltigkeit werden vier Sorten gebildet: reiches Erz (métal), mittelreiches Erz in kleinen Stücken (china), grobes Mittelerz (requiebro) und armes Erz (solera pobre).

Nächst den spanischen sind die Quecksilbergruben in Kalifornien die ergiebigsten. Diese befinden sich in dem Küstengebirge nördlich und südlich der Bay von San Francisco. Der Zinnober (und Metacinnabarit) findet sich in der

ganzen Ausdehnung einer durch eruptive Gesteine vielfach zerrissenen Schieferzone der Kreide- und Tertiärformation hauptsächlich auf der Grenze zwischen Serpentinen und (häufig bituminösen) Sandsteinen, indem er bald die einen bald die anderen, sowie die in den Sandsteinen vorkommenden Chalcedone imprägnirt. Das Ausbeissen der Gänge ist oft reich an metallischem Quecksilber, welches sich auch an einigen Stellen im Schlamme der zersetzten Serpentine in den Thälern auf sekundärer Lagerstätte findet. Gegenwärtig sind die bedeutendsten Gruben ausser New Almadén, New Idria, Redington, Sulphur Bank, Great Western, Great Eastern, Napa County etc. Auf der Sulphur Bank Mine kommt der Zinnober in einem erloschenen Geysir vor, stark mit Gyps, Alkaliboraten und Schwefel durchsetzt.

Bei der Classirung nach der Korngrösse und der Reichhaltigkeit erhält man zu New Almadén vier Sorten: grobkörnige Erze (granza) mit 6 bis 8 Proc., Grobgries (terrero), Mittelgries (granzita) und Feingries (tierras), letztere drei Sorten mit 1 bis 3 Proc. Quecksilber.

Die Erzlager von Idria in Krain gehören der Trias an und treten theils stockwerkartig, theils gangartig in Kalk und Dolomit auf. Man unterscheidet dort Stufferze mit 0,2 bis 0,8 Proc., Griese mit gegen 1 Proc. und Erze (verschiedener Korngrösse) mit 2 bis 30 Proc. Quecksilber.

Der durchschnittliche Gehalt der an den vorgenannten drei Hauptpunkten zur Verhüttung kommenden Erze beträgt in Almadén 8 bis 9 Proc., in New Almadén 2 bis 3 Proc. und in Idria 0,75 Proc. Quecksilber.

Von Wichtigkeit sind auch die Quecksilbergruben Italiens in Venetien (bei Vallalta) und in Toskana, sowie zahlreiche Gruben in Mexiko. Ausserdem giebt es noch eine Anzahl von Zinnobergruben, die theils an und für sich von untergeordneter Bedeutung sind, theils nur wenig ausgebeutet werden. Zu ersteren gehören die Gruben der bairischen Rheinpfalz bei Moschellandsberg, ein gangartiges Vorkommen im unteren Dyas, ferner bei Olpe in Westfalen und mehrere kleinere Vorkommen in Spanien, Portugal, Frankreich, Oesterreich-Ungarn; zu letzteren die bedeutenden, neuentdeckten Vorkommen am Avala-Berge bei Belgrad, zu Nikitowa und Zajcev in Russland und die alte Grube von Huancavelica in Peru (im Kohlengebirge). Borneo hat reiche Zinnoberlager, desgleichen Australien (Neuseeland, Queensland) und das südöstliche Asien (Tibet, Nepal und die chinesische Provinz Kneitscheu). In Sibirien und Japan wird Zinnober in den Seifen gewonnen.

Quecksilberproben. Gegenstand der Probe sind die geschwefelten, chlorirten und gediegenes Quecksilber führenden Quecksilbererze. Das Probiren geschieht meist auf trockenem Wege, indem das Quecksilber durch Destillation verflüchtigt und sein Dampf kondensirt wird; unter den nassen Proben hat keine der massanalytischen Fuss fassen können, doch ist in neuester Zeit eine elektrolytische Quecksilberprobe in Aufnahme gekommen.

1. Destillationsproben. Die einfachste Art der Probe ist eine Nachahmung der Quecksilbergewinnung im Grossen. Das Erz wird dabei in Mengen von 100 bis 1000 gr in Retorten oder Röhren aus Glas, Eisen, Thon der Destillation unterworfen, indem der Schwefel durch die Röstwirkung der Luft oxydirt oder durch Zuschläge (Kalk, Eisen, Bleiglätte) gebunden wird. Das destillirende Metall kondensirt man in gekühlten Vorlagen oder unter Wasser, vereinigt die getrennten Theilchen und wägt sie. Diese Methode ist mit den Unvollkommenheiten der Quecksilbergewinnung überhaupt behaftet und wird um so ungenauer je ärmer die zu probirenden Erze sind.

Genauere Resultate erhält man nach dem Verfahren von Rose, wonach die Erhitzung des mit überschüssigem Kalk gemischten Quecksilbererzes nach Art der organischen Elementaranalyse in einem geschlossenen Gasrohre vorgenommen wird. Das offene zu einer Spitze ausgezogene Ende des Destillationsrohres ist etwas nach unten gebogen und taucht leicht in Wasser ein. Nach Beendigung der Destillation wird dieses Röhrenende abgeschnitten und das darin niedergeschlagene Quecksilber mit dem in Wasser kondensirten vereinigt.

Das Verfahren von Eschka vereinigt Genauigkeit mit Einfachheit. Es gründet sich auf die Vereinigung des verflüchtigten Quecksilbers mit Gold zu Goldamalgam und ist für alle Arten von Erz anwendbar. Ein Porzellantiegel mit gut abgeschliffenem Rande nimmt das pulverisirte mit dem halben Gewicht fettfreier Eisenfeilspähne gemengte Probegut — nach der Reichhaltigkeit des Erzes 2 bis 10 Gramm — auf, und darüber wird noch eine 0,5 bis 1 cm hohe Lage der-

selben gegeben. Der Tiegel wird darauf mit einem tarirten, nach oben tief konkaven Golddeckel mit völlig ebenem Rande bedeckt, und während der im Anfang schwachen, gegen Ende (nach etwa 10 Minuten) bis zum mässigen Glühen des Tiegelbodens gesteigerten Erhitzung, die Höhlung des Deckels mit Wasser gefüllt gehalten. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, wäscht das Goldamalgam auf der konvexen Seite zur Entfernung bituminöser Stoffe mit Alkohol ab, trocknet bei etwa 100° C. und wägt. Das Mehrgewicht des Deckels giebt die Menge des Quecksilbers. Durch vorsichtiges Erhitzen des Deckels unter einer Esse, welches man nach dem Verschwinden des Quecksilberspiegels bis zum Glühen steigert, wird der Deckel in den alten Stand zurückversetzt.

Diese Probe giebt genaue, etwas zu niedrige Resultate. Sie ist z. B. in Idria als Betriebsprobe eingeführt, wo nach der Reichhaltigkeit des Erzes Ausgleichsdifferenzen von 0,04 Proc. (bei Erzen unter 0,4 Proc.) bis 0,5 Proc. (bei Erzen über 30 Proc. Quecksilbergehalt) festgesetzt sind.

2. Elektrolytische Probe. Zu Almadén in Spanien ist ausschliesslich eine von Classen herrührende elektrolytische Probirmethode für Quecksilbererze in Anwendung. In einer mit Kochsalzlösung oder mit angesäuertem Wasser gefüllten Platinschale, welche als Anode dient, wird das feinpulverisirte Probegut suspendirt und binnen 24 Stunden auf der als Kathode eingehängten Goldscheibe unter Einwirkung eines Stromes von sechs Meidinger- (Pinkus-) Elementen sämmtliches Quecksilber ausgefällt.

Die Gewinnung des Quecksilbers.

Allgemeines. Sämmtliche Gewinnungsprocesse des Quecksilbers beruhen auf Destillation des aus seinen Erzen freigemachten Metalles und Kondensation seiner Dämpfe. Gediegenes Quecksilber kommt nur untergeordnet vor und kann ohne weiteres abdestillirt werden; aus seinem hauptsächlichen, man kann sagen einzigen Erze dem Zinnober (HgS), muss das Quecksilber vorher frei gemacht werden. Dies geschieht entweder durch einfaches Abrösten an der Luft oder durch Zerlegung des Erzes durch gewisse Zuschläge, unter denen Eisen und Kalk praktische Verwendung finden. Im ersteren Fall wird der Schwefel bei Rothglut oxydirt und beide Bestandtheile des Erzes verflüchtigt:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2;$$

im letzteren Falle bindet sich der Schwefel an Eisen oder Kalk und das Quecksilber verflüchtigt sich, da die chemische Reaktion erst bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur stattfindet:

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$
$$4\,HgS + 4\,CaO = Hg_4 + 3\,CaS + CaSO_4.$$

Die Zerlegung durch Kalk oder Eisen wird lediglich in Gefässöfen vorgenommen; die Gewinnung des Quecksilbers durch Rösten erfolgt dagegen in Haufen, in Gefäss-, Schacht- und Flammöfen.

Die Verhüttung der Quecksilbererze mit Zuschlägen in Muffeln oder Röhren ist die älteste und zugleich einfachste Methode. Obgleich früher sehr viel angewandt, kommt sie immer mehr ab und hat in Kalifornien überhaupt nur kurze Zeit Fuss fassen können, weil sich das Röstverfahren bedeutend überlegen erwies. Die Retortenöfen haben allerdings den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dichte, leichter kondensirbare Gase zu liefern, und sind billig in der Anlage, während bei den Röstprocessen die Quecksilberdämpfe zugleich mit den heissen Röst- und Feuergasen in die Kondensationsapparate gelangen, wodurch die Kondensation erschwert wird, und in

den verdünnten Gasen grössere Quecksilberverluste entstehen; dahingegen ist das Röstverfahren weniger gesundheitsschädlich, es gestattet eine ungleich höhere Produktion bei geringerem Aufwand an Arbeit und Brennmaterial und endlich die Verhüttung ärmerer Erze. Diese machen die grössere Menge der Förderung aus. Eine Koncentration des Erzes durch Aufbereitung ist vielfach versucht worden, hat aber meistens keinen Erfolg gehabt, denn der Zinnober ist so zerreiblich, dass mehr mit dem Wasser wegschwimmt als koncentrirt wird. Man begnügt sich deshalb mit einer einfachen Klassirung durch Siebe und Handscheidung.

Für die Wahl der Oefen ist ausser der Reichhaltigkeit der Erze der Grad ihrer Zerkleinerung ausschlaggebend. Die älteren Oefen mit *intermittirendem* Betriebe waren nur zur Verarbeitung von Stückerzen und gröberem Korn geeignet; Feinerze konnten aber ebenfalls dann in ihnen verhüttet werden, wenn sie vorher zu *Adoben* (Erzziegeln) geformt waren. Die intermittirenden Oefen sind nur noch in Spanien in ausgedehntem Gebrauche, zu Idria und in Kalifornien sind sie fast ganz verlassen. An ersterem Orte benutzt man für Stückerze und Grobgries *Schachtöfen*, für Feingries *Flammöfen*; in Nordamerika stehen auch für feinen Grobgries (granzita; Korngrösse $1\frac{1}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$ Zoll) und Feingriese (tierras; Korngrösse Staub bis $1\frac{1}{4}$ Zoll) neuere Schachtöfen von besonderer Konstruktion nach dem Princip der *Hasenclever-Helbich-Oefen* in Anwendung. Die Röstung der Quecksilbererze in Muffeln gehört auch fast der Vergangenheit an.

Fast noch grössere Bedeutung als die Oefen für die ökonomische Verhüttung der Quecksilbererze haben die *Kondensationsvorrichtungen*, an denen am meisten herumexperimentirt worden ist. Von den Oefen, in denen das Quecksilber bei möglichst niedriger Temperatur aus den Erzen ausgetrieben werden soll, ziehen die mit Metalldämpfen geschwängerten Gase, mittelst Essen oder Ventilatoren angesaugt, durch die Kondensatoren. Bei den alten spanischen Oefen benutzt man dazu 0.5 m lange, bauchige, in einander gesteckte *Thongefässe* (Aludeln). Auf den übrigen Quecksilberhütten waren in früherer Zeit fast ausschliesslich *gemauerte Kondensatoren* in Anwendung, deren einzelne Kammern alternirend oben und unten in Verbindung stehen; später hat man Kondensatoren aus *Eisen* (Röhren oder Kasten), aus *Holz*, aus *Holz* und *Glas* und anderen Materialien in den mannigfaltigsten Konstruktionen und Kombinationen zur Hülfe genommen. Die Kühlung erfolgt durch Luft oder Wasser, und da die Temperatur der Gase sich erst allmählich vermindert, wird meistens in den ersten Apparaten noch kein Quecksilber kondensirt. Die Abkühlung ist möglichst bis auf die Temperatur der umgebenden Luft zu treiben, was in Kalifornien in vielen Fällen wirklich erreicht wird, indem die Gase nach dem Passiren der Kondensatoren durch Holzlutten oder gemauerte Kanäle Tausende von Metern weit fortgeleitet werden, bevor sie in's Freie treten. Auch dann enthalten sie noch dampfförmiges Quecksilber, wenn auch in geringer Menge.

An den *gemauerten Kondensatoren*, die sich durch Billigkeit auszeichnen, ist hauptsächlich das Eindringen des Quecksilbers in das Mauerwerk zu tadeln, welches dasselbe wie ein Schwamm

aufsaugt. Dies ging bei den älteren Konstruktionen so weit, dass ausser dem Mauerwerk der Apparate auch der Erdboden unter denselben bis auf 30 Fuss Tiefe davon imprägnirt wurde. Dieser Uebelstand wird jetzt vermieden durch Bauen der Kondensationskammern mit doppelten Bogen, deren Pfeiler auf gusseiserne Platten gestellt sind, um das Vordringen des Quecksilbers abzuschneiden und es nach eisernen Sammelbassins abzulenken. Der Boden der Kammern wird cementirt und mit eisernen Platten bedeckt. Das beste Baumaterial für diese Art Kondensatoren sind gebrannte Ziegel, welche man durch einen Ueberzug von Asphalt undurchdringlicher machen kann. Eisen eignet sich, wegen seines guten Wärmeleitungsvermögens und seiner leichten Gestaltungsfähigkeit zu ausgedehnten dünnwandigen Oberflächen, vorzüglich zu Kondensatoren, obgleich es durch die schwach schwefelsauren Kondensationswasser rasch korrodirt wird. Holz ist billiger und wird weniger schnell durch die sauren Dämpfe zerstört: aber es ist in der Nähe der Oefen, wo die Gase noch zu heiss sind, nicht zu gebrauchen. Die Feuchtigkeit verhütet das Einschrumpfen und das in die Poren und Sprünge etwa eingedrungene Quecksilber kann leicht wiedergewonnen werden, wenn die Hölzer nach dem Abbruch in der Feuerung der Röstöfen verbrannt werden. Uebrigens ist ganz hölzernen Kondensatoren der Vorwurf der geringen Wärmeleitungsfähigkeit zu machen. Eine gute Kombination für solche Apparate ist Holz und Eisen in der Art, dass Holzkästen mit Eisenblech überzogen werden. Der Boden besteht dann aus Holz mit Cementüberzug. Ein gegen Quecksilber und Säuren völlig unempfindliches Material ist das Glas, und sein schlechtes Wärmeleitungsvermögen ist kein Hinderniss, weil es in dünnen Platten zur Verwendung gelangt. In der That haben sich die von Fiedler und Randol ganz aus parafinirtem Holz und Glas ohne eiserne Nägel gebauten Kondensationskammern im kontinuirlichem Betriebe ganz vorzüglich bewährt. So lange sie in stetigem Gebrauche sind, hält sie die Feuchtigkeit in den Dämpfen dicht; wenn sie ausser Betrieb gesetzt werden, ziehen sie sich zusammen und bekommen Sprünge. Selbstverständlich können sie nur in bestimmter Entfernung von den Oefen angewandt werden, wo die Gase sich schon genügend abgekühlt haben; also hinter gemauerten oder eisernen Kondensatoren. Je geringeres Wärmeleitungsvermögen die Kondensatoren eines Systems haben, desto später beginnt die Verdichtung des Quecksilbers; bei gemauerten Kondensatoren oft erst in der sechsten Kammer. Zu New Almaden hat man es nun durch die glückliche Ausführung eines einfachen Gedankens erreicht, schon in den ersten Kammern eine reichliche Kondensation zu erzielen, indem man die Kühlung mittelst wasserdurchflossener eiserner Röhren ins Innere der Kammern trug. Diese sogenannten „Wasserrücken“ (water backs; water back condensers) leisten ausgezeichnete Dienste und führen praktisch vor Augen, dass eine gut gekühlte Oberfläche nöthiger ist, als ein grosses Volumen. Ausserdem wirken günstig auf die Kondensation grosse Reibungsflächen, häufige und plötzliche Richtungsänderungen, welche Stösse und Wirbel erzeugen — kurz eine sachgemässe Vermehrung der Hindernisse, denn zur Abkühlung der Dämpfe ist eine gewisse Zeit erforderlich.

Zur Herstellung des erforderlichen Zuges, um alle diese Widerstände — einschliesslich derjenigen im Ofen — zu überwinden, dienen Essen oder Ventilatoren. Bei Oefen mit natürlichem Zuge ist die Grenze der Leistungsfähigkeit bald erreicht; bei Anwendung von Ventilatoren — besonders charakteristisch für die kalifornischen Betriebe — kann die Summe der Widerstände eine weit grössere sein, da sie nur durch die Kraft der treibenden Maschine begrenzt ist. Eiserne Saugmaschinen werden von den sauren Dämpfen stark angegriffen, und wo man sie anwenden kann, wie zu Valallta, wird man den zweckdienlichen Wassertrommelgebläsen, welche auch noch zur Verdichtung der Dämpfe beitragen, den Vorzug geben.

In den Kondensatoren jeder Art setzen sich ausser dem Quecksilber noch unerwünschte Nebenprodukte, der Stupp (Quecksilberschwarz) ab, welcher aus Russ, Kohlenwasserstoffen, Theerprodukten, Flugstaub (Zinnober, Quecksilberoxyd, Thonerde, Kalk, Kieselerde etc.), verschiedenen Salzen des Quecksilbers und anderer Körper (schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür, basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, den Sulfaten von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Natron, Ammoniak u. A.), vorzüglich aber aus erheblichen Mengen fein zerstäubten Quecksilbers besteht. Beim Rösten der geschwefelten Erze bildet sich neben schwefliger Säure auch Schwefelsäure. Die Russ-Theer-Produkte rühren vom Brennmaterial, und die Kohlenwasserstoffe von festem und flüssigem Bitumen der Gangart und von gewissen Quecksilbererzen wie Idrialit her. Der Stupp setzt sich an allen Wandflächen der Kondensatoren an, von wo er theils durch sein eigenes Gewicht zu Boden fällt, theils bei der Reinigung abgefegt wird. In den vorderen Kammern, wo sich noch keine sauren Wasser kondensiren, ist der Stupp häufig trocken, in den folgenden feucht und in den letzten häufig breiig. Die Zerstäubung des Quecksilbers erklärt sich in der Weise, dass bei der Verdichtung die feinen Tröpfchen von Salzen und fettigen oder harzigen Bestandtheilen des Russes, Theers und der Kohlenwasserstoffe umhüllt und dadurch an der Vereinigung gehindert werden.

Die Menge des Stupps ist bedeutend und hängt von der Art der Erze und des Brennmaterials ab. Auf der Sulphur Bank Mine in Kalifornien veranlasste der freie Schwefel in den Erzen eine sehr reichliche Stuppbildung, bis man dazu überging, denselben in besonderen Oefen aus Kesselblech durch überhitzten Wasserdampf von 230° F. vorher abzuseigern. Der Quecksilbergehalt des Stupps ist sehr verschieden und steigt bis über 50 Proc. Der trockene Stupp verarbeitet sich am leichtesten. Nach der älteren — jetzt auf den grösseren Werken verlassen — Methode der Verarbeitung wurde der feuchte Stupp mit Kalk und trockener Holzasche gemischt auf geneigten Flächen von Eisen oder Cement mit Krücken durchgearbeitet, wobei ein Theil des Quecksilbers abfloss; den Rückstand destillirte man in Muffelöfen ab, oder setzte ihn dem Erz in den Röstöfen zu. Gute Resultate hat zu New Almaden die Verarbeitung in eisernen Kesseln mit heissem Wasser unter Zusatz von alkalischen Substanzen (Holzasche) ergeben. Neuerdings aber mischt man dort und auf anderen grossen kalifornischen Werken den feuchten Stupp mit so viel Kalk und Holzasche, dass er einen ge-

wissen Grad von Trockenheit erlangt, wobei etwas Quecksilber abfliesst, und bringt die Mischung dann ohne Wasserzusatz in eiserne Kessel mit mechanischem Rührwerk, welches 40 Umdrehungen in der Minute macht. Nach $1^1/_2$ Stunden hat sich die grössere Menge des zerstäubten Quecksilbers vereinigt und ist durch ein syphonartig gekrümmtes Rohr im Boden abgeflossen. Die Rückstände werden nicht in die Oefen zurückgegeben, sondern in eisernen Kästen mit eigenem Kondensirsystem destillirt. Die Benutzung hydraulischer Pressen, zum Abpressen des Quecksilbers, deren man sich zu Idria mit Erfolg bedient, hat auf New Almaden keinen Anklang gefunden. Der schlammige Stupp aus den letzten Kondensatoren wird über Holzkohle filtrirt und der Rückstand in gleicher Weise wie der andere Stupp verarbeitet.

Die Verluste bei der Verhüttung der Quecksilbererze sind weit beträchtlicher wie bei irgend einem anderen Metalle. Ein Theil des Quecksilbers bleibt in den ausgebrannten Erzen zurück, ein anderer entzieht sich in den Gasen der Kondensation und tritt in die Atmosphäre aus, ein dritter durchdringt das Mauerwerk und verdampft oder wird vom Erdboden unter den Apparaten aufgesogen. Bei den intermittirenden Oefen und den gemauerten Kondensatoren älterer Konstruktion war der letztere Antheil sehr bedeutend. In New Almaden wurden 1863 aus dem Boden unter einem einzigen System, der sich bis auf den Felsen, 27 Fuss tief, von Quecksilber durchdrungen fand, bei der Verarbeitung 2000 Flaschen (153000 kg) gewonnen. Auch durch die Bildung des Stupps gehen nennenswerthe Mengen des Metalls verloren, wenngleich gegenwärtig die Verarbeitung desselben sehr vervollkommnet worden ist. Früher gehörten Gesammtverluste von über 50 Proc. nicht zu den Seltenheiten. Nach amtlichen Veröffentlichungen beliefen sich die Verluste zu Idria in den Jahren 1870 bis 1872 bei den Flammöfen auf 46,7; 37,1 und 48,2 Proc., und bei den Schachtöfen auf 59,0; 75,0 und 72,0 Proc.; selbst bei den besten Muffelöfen blieben sie meist nicht unter 10 Proc. (D. 218, 252.) Die Verluste in den Essengasen sind verhältnissmässig von geringem Belang. Nach Patera betrugen sie 1876 für die Produktion in Idria 0,07 Proc. oder in 24 Stunden 686 g Quecksilber, von denen nur 57 g als Metall, 133 g in Salzform und 496 g als Schwefelquecksilber entwichen. Nach Langer betrug 1880 der Gehalt der aus der Centralesse in Idria strömenden Gase auf 1000 Liter nur 0,00356 g Quecksilber. Durch die vervollkommneten Methoden sind die gesammten Verluste 1883 nach Exeli auf durchschnittlich 6 Proc. zurückgegangen; 94 Proc. werden seitdem thatsächlich ausgebracht. Auf den kalifornischen Hütten sind bislang die Betriebe wenig durch genauere Proben kontrolirt worden; es findet meist nur ein rohes empirisches Schätzen der Erze auf ihren Gehalt statt. Durch die Verbesserungen der Oefen und Kondensatoren sind die Verluste jedenfalls bedeutend vermindert worden. Zu New Almaden ergab eine genauere Beobachtung, indem 39 Tage von jeder Wagenladung Erz eine Probe genommen wurde, nach Egleston einen Verlust von 7,29 Proc.; doch sind die erfahrensten Hüttenleute Kaliforniens geneigt, den wirklich stattfindenden Verlust bei den besten Oefen auf 15 bis 20 Proc. anzunehmen.

Als Brennmaterial wird für die Röstöfen vielfach Holz verwandt, obgleich verkohlte Brennstoffe (Koks etc.) zweifellos besser sind, weil sie keine Destillationsprodukte (Theer etc.) mehr abgeben und am wenigsten zur Vermehrung des Stupps beitragen. Zu New Almaden, wo es an Holz zu mangeln beginnt, denkt man ernstlich an die Einführung von Gasfeuerungen, welche merkwürdiger Weise trotz mehrfacher Empfehlungen, z. B. durch Escosura und Botella noch nicht zur Anwendung gelangt sind, obgleich dadurch — wegen der genauen Regulirung der Verbrennungsluft — auch eine Verminderung des Gasquantums und damit eine Erleichterung der Kondensation eintreten würde.

Die gesundheitschädigende Einwirkung der Quecksilberdämpfe fand besonders bei der Beschickung und der Entladung der älteren intermittirenden Oefen und der Muffeln statt. Bei den neueren kontinuirlichen Oefen mit automatischer Chargirung und regulirbarer Zugwirkung durch Ventilatoren treten Speichelfluss und gefährlichere Vergiftungen nur noch selten auf, weil beim Oeffnen und Reinigen der Apparate während des Betriebes der Zug immer nach innen gerichtet ist und keine Dämpfe austreten können.

Zur Verpackung des Quecksilbers dienen in China noch Bambusrohre und zu Idria theilweise enthaarte Beutel aus Schaffell. Meist aber werden dort, zu Almadén sowie in Mexiko schmiedeeiserne Flaschen zu 34,5 kg (75 spanische Pfund) und in Kalifornien ebensolche zu 34,7 kg (76,5 englische Pfund) verwendet Als Stöpsel dient eine eiserne Schraube, welche mit einem langen Hebel angezogen wird.

Der nasse Weg zur Extraktion der Quecksilbererze ist mehrfach vorgeschlagen und versucht worden, ohne dass indessen bis jetzt eine Methode in der Praxis Eingang gefunden hätte. Am meisten Aussicht auf Erfolg hat vielleicht die elektrolytische Gewinnung des Quecksilbers. (Vrgl. Seite 41.)

I. Gewinnung des Quecksilbers unter Anwendung entschwefelnder Zuschläge.

Die Methode der Zersetzung des Zinnobers in Retorten durch Kalk oder Eisen, welche früher eine grosse Rolle spielte, wird gegenwärtig nur noch wenig angewandt. Zu Idria wurde sie 1580 eingeführt, später aber wegen ihrer Kostspieligkeit und aus den unter „Allgemeines" erörterten Gründen gänzlich verlassen. In der Rheinpfalz hörte sie mit dem Betriebe der Gruben überhaupt auf. In Ausübung steht das Verfahren noch zu Littai in Krain, in Toscana, wo nach Petiton (Ann. des Min. **1880**, T. **17**, 35—52) ein sehr unvollkommener Betrieb stattfindet, und auf kleineren Werken in Kalifornien. Dort war die Methode in der Entwicklungszeit der Quecksilberindustrie sehr verbreitet und zu grosser Vollkommenheit ausgebildet.

Nach Egleston benutzt man auf der Missouri-Mine bei Pine Flat gusseiserne, halbrunde Retorten von 9 Fuss Länge, 18 Zoll Weite und 12 Zoll Höhe, welche zu zweien in Ziegelmauerwerk über den Feuerungen liegen. Das Erz wird auf die Grösse eines Kubik-

zolls zerkleinert und mit 10 Proc. Kalk vermischt in Chargen von 200 Pfund eingetragen, deren 5 bis 6 in 24 Stunden abdestillirt werden. Ausserdem sind noch grössere Retorten für eine Beschickung von 350 Pfund vorhanden. Beim Entladen wird das dampfende Erz rasch entfernt und mit Wasser gelöscht. Bei den Chargirungsarbeiten haben die Arbeiter Mund und Nase mit einem nassen Schwamme bedeckt; zugleich wird durch einen Ventilator, welcher auf dem beiden Retorten gemeinsamen Kondensator steht, eine Aspiration der Luft durch die beiden Retorten bewirkt. Derselbe saugt auch während der Destillation die Dämpfe durch die Kondensatoren. Eine jede der Retorten ist durch ein sechszölliges eisernes Rohr mit dem Kondensator in Verbindung gesetzt. Dieser besteht aus zwei Gusseisenkasten, welche in Gusseisenbehältern mit geneigtem Boden stehen. Der Boden ist mit Wasser bedeckt und mit einem schmiedeisernen Syphon zum Abfluss des Quecksilbers versehen, genügend lang, um den Druck des Wassers auszubalanciren. Zwei und eine halbe Stunde nach der Chargirung fängt das Quecksilber an aus dem Syphon abzufliessen. Rohre und Kondensatoren werden ein Mal die Woche gereinigt.

Egleston spricht dieser Art der Quecksilberverhüttung, welche nur billig in der Anlage, aber weder ökonomisch im Betriebe und der Unterhaltung, dabei ohne Vortheil im Ausbringen und in hohem Grade gesundheitsschädlich ist, jede Existenzberechtigung ab.

II. Quecksilbergewinnung durch Rösten.

Die ursprünglichen Röstprocesse zur Gewinnung des Quecksilbers waren sehr primitiver Natur. Zu Idria fand seit der Entdeckung der Gruben bis gegen 1630 nur Haufenröstung statt, wie sie sich gegenwärtig noch auf der Stephanshütte in Oberungarn zur Gewinnung des Quecksilbers als Nebenprodukt erhalten hat. Um 1630 wurde zu Idria die von Agricola beschriebene Methode der Destillatio per descensum eingeführt. Im Jahre 1750 adoptirte man daselbst die spanischen Bustamente-Oefen, und 1787, als ein mit Spanien auf lange Jahre abgeschlossener Quecksilber-Lieferungsvertrag eine raschere Erzeugung nöthig machte, wurden die sogenannten Idrianer-Oefen konstruirt. Alle diese Oefen arbeiten mit intermittirendem Betriebe, und erst um die Mitte dieses Jahrhunderts ging man dazu über, kontinuirlich wirkende Oefen zu bauen und damit die Quecksilbergewinnung derart zu vervollkommnen, dass sie in die Reihe der rationellen metallurgischen Processe trat.

Quecksilbergewinnung aus Zinkblenden. Zu Oberhausen koncentrirt sich beim Rösten von rheinischen und schwedischen Zinkblenden deren Gehalt an Quecksilber (etwa 0,02 Proc.) im Schlamme der Bleikammern und im Flugstaub der den Röstöfen zunächst gelegenen Kammern, sodass ersterer etwa 4 Proc., letzterer 6 bis 7 Proc. davon enthält. Beide Produkte werden als Quecksilbererze weiter verarbeitet.

Quecksilbergewinnung durch Rösten in Stadeln. Auf der Stephanshütte in Oberungarn kommen quecksilberhaltige Fahlerze zur Verhüttung, welche etwa 30 bis 39 Proc. Kupfer, 1 bis

9 Proc. Eisen, 0,52 bis 16,69 Proc. Quecksilber, 0,1 Proc. Silber, 25 bis 33 Proc. Antimon, 22 bis 26 Proc. Schwefel und nur geringe Mengen Arsen enthalten. Der durchschnittliche Gehalt an Quecksilber beträgt 1,63 Proc., von welchem der grösste Teil bei der primitiven Abröstung in Haufen gewonnen wird.

Zur Verarbeitung dieser Erze dienen acht überdachte Röststadeln von 7 m Durchmesser und 2 m Höhe. In diese werden 67 bis 70 ts frische und halbgebrannte Erze lagenweise auf ein Holzbett geschüttet und mit Kohle gefüllte Zündschächte vorgesehen. Am Fusse befinden sich Zuglöcher für den Eintritt der Verbrennungsluft. Das im Verlaufe der Röstung freiwerdende Quecksilber kondensirt sich in den oberen, kälteren Erzschichten, auf die man nach Bedarf frisches Erz stürzt, sobald sich Quecksilberdämpfe zeigen. Nach Verlauf von drei Wochen trennt man die oberen mit metallischem Quecksilber durchsetzten Lagen, um sie in Bottichen mittelst hölzerner Sichertröge zu verwaschen. Das hierbei gewonnene Quecksilber wird in eisernen Retorten behufs Reinigung destillirt.

Im Jahre 1878 wurden in dieser Weise 1590,8 ts Fahlerze mit 21 269 kg Quecksilber verarbeitet und davon 20 746 kg ausgebracht, so dass der Verlust sich auf nur 2,46 Proc. berechnet. Derselbe ist in Wirklichkeit jedenfalls höher und erscheint nur so gering, weil die Probe (vrgl. Seite 607) zweifelsohne den Gehalt der Erze zu niedrig angiebt. Die gesammten Unkosten für 100 kg Quecksilber beliefen sich auf 43 Gulden 42 Kreuzer und für 100 kg Erz auf 55,94 Kreuzer, wovon nach Abzug der Kosten für die Verpackung etc. 49,7 Kreuzer auf die Gewinnung entfielen. (Oesterr. Ztschr. f. B. H. **1880**, 640).

Quecksilbergewinnung durch Rösten in Muffelöfen. Zu Idria wurden seit dem Jahre 1869 Muffelöfen zum Abrösten von reichen Erzen und von Stupp bei schwachem Luftzutritte eingeführt. Im Jahre 1872 bis 1883 baute man die Muffelöfen nach Pateras System. Der im Ofen über dem Roste liegende Theil der gusseisernen Muffel war 60 cm breit, 22,5 cm hoch und 75 cm lang (B. H. Z. **1874**, 419). An der Vorderseite befanden sich zwei Spähöffnungen mit gekrümmten Ansatzröhren zum Einströmen der Luft. Diese mündeten nach abwärts in ein offenes Reservoir, in welchem sich etwa austretende Quecksilberdämpfe verdichteten. Am hinteren Theile der Muffel schloss sich eine Vorlage aus Eisenblech zur Kondensation der Dämpfe an, deren Querschnitt sich in eine Ellipse zusammenzog, dergestalt, dass der Boden nach der Ausflussöffnung des Quecksilbers hin abfiel. An der Rückseite des Kondensators leitete ein Stutzen die Gase nach einem System thönerner Röhren von 5 cm Weite und schliesslich zur Esse. Diese Muffelöfen gaben wenig Stupp und das Ausbringen in ihnen überschritt 90 Proc.; allein sie stellten sich kostspielig im Betriebe und waren, wie alle intermittirenden Apparate zur Quecksilbergewinnung gesundheitsschädlich, weshalb man sie verlassen hat. — Auf den New Almaden Werken in Kalifornien sind neuerdings ähnliche Apparate zur Destillation des Stupps eingeführt worden (vrgl. Seite 612).

1. Gewinnung von Quecksilber durch Rösten in Schachtöfen mit unterbrochenem Betriebe.

a. Der Bustamente- oder Aludelofen zu Almadén. Der älteste Ofen, welcher zu Almadén in Spanien von der Zeit der Mauren bis zum 17. Jahrhundert in Betrieb war, hiess Xabeca und war ein Galerenofen. Er enthielt 21 geschlossene Tiegel, deren jeder mit 12 kg Erz und Cindern beschicht wurde. An den Deckeln sammelten sich Quecksilbertropfen, gemengt mit sublimirtem Zinnober. Im Jahre 1600 wurden statt dessen gewölbte Oefen mit offenen Tiegeln eingeführt, bei denen sich das Quecksilber an der Haube des Ofens verdichtete. Im Jahre 1646 führte dann Juan Alonso Bustamente, von Huancavelica in Peru kommend, den dort von Lope Saavedra Barba im Jahre 1633 erfundenen Ofen mit thönernen Sublimirgefässen (Aludeln) in Almadén ein. Derselbe wurde mehrfach verbessert, ist aber seit 1775 fast stationär geblieben (B. H. Z. **1879**, 448). Von diesen — nach Bustamente genannten — Oefen sind gegenwärtig zu Almadén noch elf in Betrieb und daneben ein doppelter Idrianer oder Leopoldiofen und ein modificirter Livermore-Doppelofen (vrgl. Fig. 198 u. 199) mit geneigtem Kanal für Erzklein und Schlich (Revue univers., Tome **VI**, 178).

Der Aludelofen (Jahrbuch d. k. k. Bergakademien, Bd. **27**, 45. Ztschr. f. B. H. S., Bd. **10**, 375) hat einen cylindrischen Schacht von 8 bis 10 m Höhe und 2 m Weite, welcher in der Mitte durch mehrere einen Rost bildende Gewölbebögen getheilt ist. Der obere Raum (zur Aufnahme des Erzes) ist durch eine Kuppel geschlossen mit einer Chargiröffnung in der Mitte; der untere Raum dient zur Feuerung und hat an der Sohle des Schachtes eine Feuerthür. Im Niveau des Erzrostes befindet sich noch eine Eintragethür. Die Dämpfe treten im oberen Theile des Ofens durch Füchse in zwölf Reihen von Aludeln, birnförmige in einander gesteckte und gut lutirte Thongefässe. Ihre Länge beträgt 50 cm ihre Weite im Bauche 25 cm. Jeder der nebeneinander in rinnenförmigen Vertiefungen auf konvergirenden Flächen (dem Aludelplan) liegenden Stränge besteht aus 40 bis 45 Aludeln, von denen auf der absteigenden Ebene jede in der Ausweitung eine Oeffnung von 2 bis 4 mm hat. Durch diese gelangt das kondensirte Quecksilber in die Rinnen und fliesst durch eine Querrinne, im Winkel der zusammenstossenden Ebenen, in Sammelgefässe, von wo es eiserne Röhren in das Magazin leiten.

Ebenso wie die Gase auf der einen Seite durch Füchse in die Aludelstränge eintreten, münden sie auf der anderen Seite durch Oeffnungen in die Kondensationskammer. Hier werden sie zunächst bis auf den Boden niedergeführt, wobei sich noch etwas Quecksilber kondensirt, und entweichen dann, wieder nach oben steigend, durch eine Esse ins Freie. Die Oefen sind meist zu zweien an einander gebaut.

Die Beschickung des Ofens beträgt 11,5 ts. Zunächst auf den Rost wird eine 0,5 m starke Lage armes Erz (solera pobre) gebracht, darauf zwei Drittel der ganzen Charge an grobem Mittelerz und Feinerz (requiebro und china), dann kommt reiches Erz (métal) und zu oberst Ziegel aus Kleinerz, Stupp und Aludelscherben (adobes de

vacisco). Nachdem die Eintrageöffnung vermauert ist, legt man das Feuer unter dem Rost an, um die Röstung einzuleiten. Als Brennmaterial dienen Bunde von Reisig und Ginster, welche in der Umgegend von Almadén gewonnen werden. Das Feuer brennt etwa 10 Stunden (Erhitzungsperiode) und verbraucht während dieser Zeit gegen 2,5 Tonnen Holz. Es beginnt jetzt die Destillationsperiode, während welcher der brennende Schwefel das Glühen unterhält. Zwölf Stunden hindurch steigt die Hitze noch und bleibt dann etwa 18 Stunden auf derselben Höhe. Nach dieser Zeit wird der Ofen geöffnet und am Ende der Kühlperiode, 24 bis 26 Stunden später, ausgeräumt. Die ganze Operation dauert drei Tage. Die ersten Aludeln erreichen das Maximum ihrer Temperatur mit 245 bis 260° nach 40 Stunden, die letzten mit 39° nach 52 Stunden und die Kondensationskammern zur selben Zeit mit 29°.

Die erste durchlöcherte Hälfte der Aludeln reinigt man nach jedem fünften Brande von dem darin abgesetzten Stupp; die zweite nur alle zwei Monate. Dem Stupp wird auf einer geneigten Fläche durch Bearbeiten mit durchlöcherten Kratzen (zuletzt unter Zusatz von heisser Asche), so viel Quecksilber wie möglich entzogen, der Rest geht wieder zur Destillation. Der Verlust an Quecksilber bei den Aludelöfen beträgt nach Langer etwa 25 Proc. Es ist versucht worden, die leicht zerbrechlichen thönernen Aludeln durch eiserne zu ersetzen; man ist von diesem Versuche aber zurückgekommen, da letztere durch die schweflige Säure sehr bald zerfressen werden.

b. Die Idrianer- oder Leopoldi-Oefen sind aus den Bustamenteöfen hervorgegangen; die Kondensation wird aber statt durch Aludeln durch gemauerte Kammersysteme bewirkt. Zu Idria sind diese Oefen bis 1870 im Betriebe gewesen. Nach der dortigen Bauart war der viereckige Schacht durch drei rostartig durchbrochene Gewölbe in drei Abtheilungen getheilt, deren unterste die groben Erzstücke aufnahm. In die zweite chargirte man Erze mittlerer Grösse, und in die oberste wurden Schliche und Stupp in thönernen Schüsseln über einander eingesetzt. Die abziehenden Dämpfe passirten beiderseits je sechs Kondensationskammern. In der weiteren Entwickelung wurden diese Oefen als Doppel- und Quartöfen gebaut.

Im Jahre 1806 wurden die Idrianeröfen von Larrañaga nach Almadén verpflanzt und dort — wieder mehr dem Typus der Bustamenteöfen angenähert — mit kreisrundem Querschnitt und nur einem Rost gebaut. Ein solcher Doppelofen ist daselbst noch gegenwärtig in Betrieb. Er fasst dreimal so viel Erz wie ein Aludelofen und jede Kampagne dauert sechs Tage. Die Idrianeröfen arbeiten etwas billiger wie die spanischen; allein man macht ihnen zu Almadén den Vorwurf, dass sie einen grösseren Verlust an Quecksilber veranlassen, wie diese und besonders, dass die Kondensationskammern sich zu langsam abkühlen. Das letztere Bedenken mag nicht unbegründet sein in einem Klima, wo die Zeit der Verhüttung nur 6 bis 7 Monate (von November bis Mai) dauert, weil im Sommer wegen der hohen Tagestemperatur die Kondensation unvollständig ist.

In Kalifornien waren die Idrianeröfen eine Zeit lang in Gebrauch und wurden dort wesentlich modificirt. Der Hauptunter-

schied ist, dass man den gewölbten Rost beseitigte, welcher ständig der Flamme von der Feuerung ausgesetzt war, und leicht zusammenbrach.

Diese Oefen wurden später verlassen, weil der intermittirende Betrieb nicht rationell erschien. Die Seitenwände barsten häufig bei dem Wechsel von Erhitzung und Abkühlung, und Vergiftungen waren beim Arbeiten an den Oefen und besonders beim Ausziehen nicht zu vermeiden. Ein modificirter Idrianer-Ofen ist — oder war 1889 — noch zu New Almaden in Betrieb.

Der Erzschacht *O* (Fig. 188 u. 189) ist 12 Fuss lang, 9 Fuss weit, 18 Fuss hoch und fasst 90 bis 100 ts Erz. Die Feuerung befindet sich auf einer Seite desselben und auf der anderen erfolgt der Abzug der Röstgase. Beide Seiten stehen mit dem Erzschacht durch siebförmig durchlöcherte Ziegelsteinwände *F* in Verbindung, und bei der Chargirung werden aus groben Erzstücken (früher aus Adoben), in Abständen von 2 bis 3 Fuss Kanäle gebaut, um den Feuergasen den Durchzug durch das Erz zu gestatten. Da die Feuergase das Bestreben haben, in die Höhe zu steigen, werden die Kanäle in der Nähe der Sohle weiter gemacht und näher zusammengerückt als im oberen Theil des Schachtes, wo ausserdem durch Einbringen von feinem Erz und Stupp die Massen dichter lagern. Nach Beendigung der Chargirung lutirt man die Ausziehöffnungen *D*, bedeckt die Oberfläche des Erzes mit alten Eisenplatten und bringt hierauf Stroh und eine 2 bis 3 Zoll starke Lage von Thon. Das Dichthalten dieser Decke während der Kampagne, welche acht Tage dauert ($4^1/_2$ zum Anfeuern, $3^1/_2$ zum Abkühlen), ist sorgfältig zu überwachen. Am Ende dieser Zeit wird das Erz ausgezogen. Diese Oefen sind mit zwei Trockenkammern *T*, einfachen vertikalen Schächten mit Ziehöffnungen am unteren Theile versehen, in denen das Erz durch die Abhitze seine Feuchtigkeit verliert und zugleich zur Abkühlung der Gase beiträgt. Von da ziehen die Gase in Kondensationskammern, wie sie Fig. 205, 206 u. 207 darstellt.

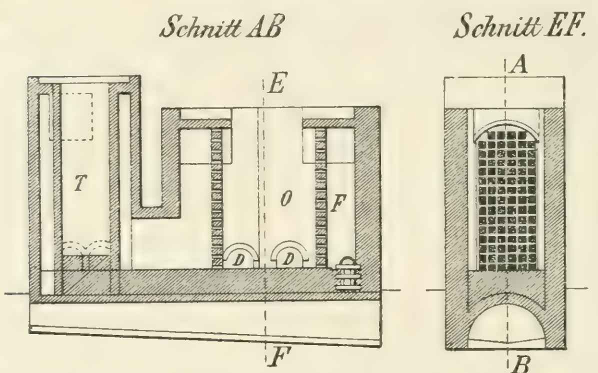


Fig. 188 u. 189. Modificirter Idrianer-Ofen zu New Almaden.

2. Gewinnung des Quecksilbers durch Rösten in Schachtöfen mit kontinuirlichem Betrieb.

a. Entwicklung der verschiedenen Ofentypen. Die Unzuträglichkeiten, welche das Arbeiten mit intermittirenden Oefen im Gefolge hatte, besonders die hohen Kosten und die grossen Verluste

an Quecksilber, endlich das Bestreben, arme Erze ohne vorhergehende Koncentration verhüttbar zu machen, führten sowohl in Europa wie in Amerika dazu, den kontinuirlichen Betrieb einzuführen. Die älteste dieser Konstruktionen stellt der Hähner'sche, 1849 für Idria gebaute Ofen dar (B.H.Z. **1854**, 519), bei welchem die bis dahin üblichen Zwischengewölbe im Schacht fortgelassen waren. Die Begichtung geschah durch einen Fülltrichter, in dem abwechselnd Lagen von Brennmaterial und Erz aufgegeben wurden; das ausgebrannte Erz entleert man unten durch einen beweglichen Rost von Zeit zu Zeit in untergeschobene Wagen. Dieser Ofen ist in Idria längst verlassen worden; länger hat er sich in modificirter Form in Toskana und zu Vallalta (Venetien) erhalten.

Im Jahre 1871 wurde auf Angaben des Bergrathes A. Exeli, nach dem Muster der seit 1802 zu Rüdersdorf bei Berlin betriebenen Kalköfen des Grafen Mumford, ein Schachtofen zur Verhüttung stückförmiger Erze aufgestellt; derselbe war gepanzert, um die Verflüchtigung des vom Ofengemäuer aufgesogenen Quecksilbers zu vermeiden. Dieser Ofen arbeitete so erfolgreich, dass Randal von New Almaden (Kalifornien) dort 1874 einen ganz ähnlichen und 1875 einen zweiten erbaute, welche noch im Betriebe sind und näher beschrieben werden sollen (vrgl. Fig. 190 bis 193).

Vorübergehend war in Kalifornien der Luckhart'sche Ofen im Gebrauche, welcher eine Nachbildung der schwedischen Röstöfen für Eisenerze ist. Eine dachförmig gestaltete Feuerbüchse von Gusseisen ging 4 Fuss über dem Boden von einer Seite des Ofenschachtes zur anderen. Die geneigten Flächen ihrer Bedeckung theilten das niedergehende Erz zu beiden Seiten, wo es durch Ausziehthüren entleert wurde. Das Erz bleibt lange genug im Ofen, um seinen Quecksilbergehalt abgeben und sich genügend abkühlen zu können. Dies ist das Grundprinzip aller kontinuirlichen Schachtöfen, und alle Unzuträglichkeiten, welche durch das Entleeren der heissen Erze entstehen, werden bei Anwendung desselben vermieden. Der Luckhart'sche Ofen verarbeitete 10 bis 15 ts Adoben in 24 Stunden.

Zur selben Zeit (1874 und 1875) wurden auf der Redington Mine zu Knoxville sechs Schachtöfen nach dem System von Knox aufgestellt und fanden auch auf vielen anderen Werken in Kalifornien Eingang. Vorher waren die modificirten diskontinuirlichen Idrianer-Oefen im Gebrauche gewesen, welche nur Erze bis zu 5 Proc. Quecksilbergehalt verarbeiteten, wogegen der neue Ofen Erze von 1,5 bis 0,5 Proc. mit Vortheil zu verhütten gestattete. Zu Idria erbaute man 1878 und 1879 gepanzerte Schachtöfen nach dem System von Langer, wobei vier nebeneinander liegende Oefen von einem gemeinsamen Panzer umschlossen werden.

Alle diese Oefen verarbeiteten in der Hauptsache nur grobes Erz, während das feine, in Kalifornien häufig bis zu zwei Drittel der ganzen Förderung ausmachend, mit namhaften Kosten (Seite 628) weiter zu Adoben verarbeitet werden musste, um in diesen Oefen verhüttbar zu sein. Um diese feinen Erze ohne weitere Vorbereitung rösten zu können, wurden auf dem Redington Werk 1874 der Livermore Ofen und zu New Almaden die Granzita- und Tierras-Oefen von Hüttner und Scott eingeführt. Die

Hauptidee für diese drei Oefen ist dem Hasenklever-Helbig'schen Zinkblenderöstofen entnommen, und zwar sind die letzteren beiden dem älteren, der erstere dem neueren Ofentypus mit geneigtem Schachte nachgebildet (vgl. Fig. 212, 213 u. 214).

b. Exeli's gepanzerter Schachtofen zu Idria ist für Holzfeuerung eingerichtet und hat drei symmetrisch vertheilte, ausserhalb des Schachtes liegende Feuerungen. Unter jeder befindet sich eine Kühlkammer, um das ausgebrannte Erz aufzunehmen, in welche dieses durch eine sonst geschlossene Thür auf einer geneigten Ebene aus dem Ofen gezogen wird. Hier erwärmt es die eintretende Verbrennungsluft, indem es sich selbst dabei abkühlt, bevor man es seitlich entfernt. (Oesterreichische Ztschr. f. B. H. **1874**, 261 u. **1876**, 103.) Auch die Kondensationsvorrichtungen dieses Ofens erfuhren durch Exeli wesentliche Verbesserungen. Dieselben bestehen aus drei Reihen neben einander liegender zickzackförmig (in vertikaler Ebene) gebogener gusseisener Röhren von 48 cm Weite, welche einerseits mit dem Ofen, andererseits mit Kondensationskammern in Verbindung stehen. Das kondensirte Quecksilber fliesst an der unteren Biegung durch einen offenen Ansatz in wassergefüllte eiserne Kessel, während von der oberen Biegung her durch Putzscheiben der Stupp hinabgefegt werden kann. Der Ofen verarbeitet in 24 Stunden 14,4 ts ärmere Erze mit 0,2 bis 0,8 Proc. Quecksilber von einer Korngrösse über 20 mm. („Festschrift zur Erinnerung an den dreihundertjährigen staatlichen Besitz". Wien **1881**). Der Verbrauch an Holzkohle oder gemischtem Brennholz daselbst betrug 1,75 bezw. 2,877 cbm. Die Rückstände enthielten 1873 0,1 Proc., 1877 nur 0,002 Proc. Quecksilber und der gesammte Metallverlust belief sich nach Exeli 1883 auf 8,97 Proc.

Fig. 190.

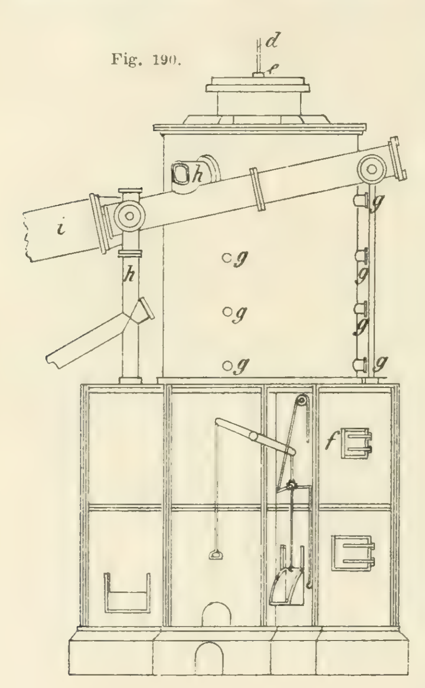


Fig. 191.

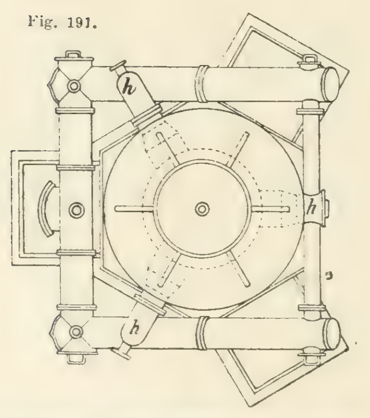


Fig. 190 u. 191. Exeli's gepanzerter Schachtofen. Vertikal- und Horizontalansicht.

Die ganz ähnlichen Oefen zu New Almaden zeigen die Abbildungen (Fig. 190 bis 193). Der runde Schacht *a* ist über der Feuerung 11 Fuss 6 Zoll hoch bei 5 Fuss 6 Zoll lichtem Durchmesser; unter-

halb derselben bildet er einen ungekehrten abgestumpften Kegel *b* von 8 Fuss Höhe und 4 Fuss unterem Durchmesser. Der ganze Ofen wird im oberen runden Theile hermetisch von ein Achtel Zoll starkem Kesselblech, im unteren sechskantigen von gut verbundenen und verkitteten Gusseisenplatten umschlossen. Er ist aus rothen Ziegeln gebaut und mit feuerfesten Steinen ausgekleidet. Der untere Theil besteht aus gewöhnlichen Steinen und ist mit einer schwach-konisch-vertieften Gusseisenplatte *t* gedeckt, um etwa hier sich sammelndes Quecksilber abzufangen. Die Gicht ist ebenfalls mit einer Gusseisenplatte versehen. Die Chargirung erfolgt durch Trichter und Konus (cup and cone) *c*, die von einem Cylinder mit Wasserverschluss umgeben sind. Die Stange *d* des ausbalancirten Konus geht durch eine Stopfbüchse *e*. Beim Anstecken des Ofens füllt man den Schacht bis zur Oberseite der Feuerung zunächst mit ausgebranntem Erz. Nachdem die Chargirung beendet ist, füllt man jedesmal den Trichter mit 1600 Pfund Erz zum Vorwärmen, damit im oberen Theile des Ofens keine Kondensation eintritt. Um daselbst die richtige Temperatur zu haben, wird dem Erze auch noch 24 Pfund Koks beigemengt. Als Brennmaterial dient Fichten- und Eichenholz, wovon in 24 Stunden 2,7 cbm erforderlich sind.

Fig. 192.

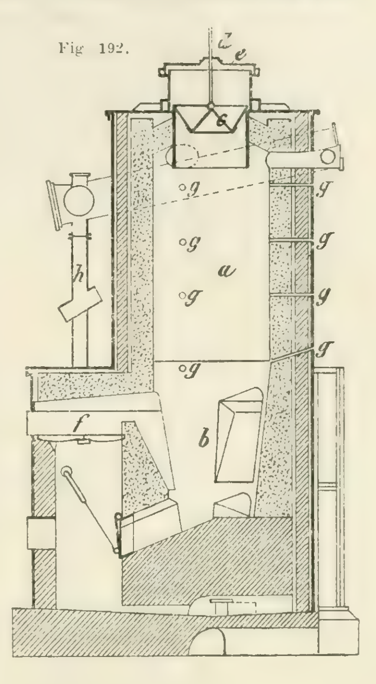


Fig. 193.

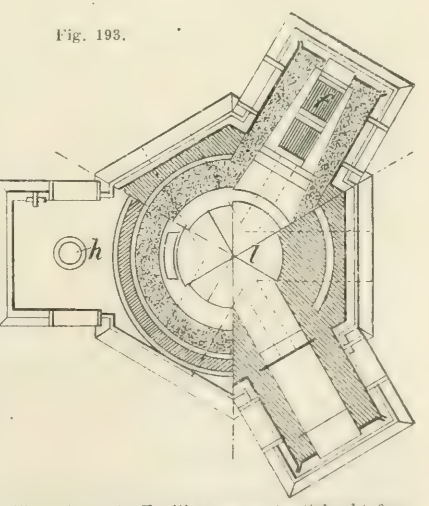


Fig. 192 u. 193. Exeli's gepanzerter Schachtofen. Vertikal- und Horizontalschnitt.

Wenn an den unteren der in verschiedener Höhe des Ofens angebrachten zwölf Schaulöchern *g* die Hitze auf Kirschrothglut steigt, wird unten ein Wagen abgeröstetes Erz ausgezogen, und oben frisches aufgegeben. Dies wiederholt sich alle zwei Stunden, so dass in 24 Stunden 10 ts durch den Ofen gehen, und jede Charge 2 1/4 Tag im Ofen verweilt. Dies gilt für Erz von 5 bis 10 Proc. Quecksilbergehalt; von ärmeren Erzen kann mehr durchgesetzt werden. Zwei Mann genügen auf die Schicht, um die beiden vorhandenen Oefen zu chargiren und zu entleeren. Die Kosten für die Behandlung einer Tonne Erz belaufen sich auf 0,96 Dollars (ca. 4 ℳ), wovon 0,40 (1,60 ℳ) auf die Arbeit kommen.

(Egleston: „The Metallurgy of Silver, Gold an Mercury in the United States“. Vol. **II**, 857—863).

Kondensatoren. Die Gase werden aus dem Ofen durch zwölfzöllige Rohre *h* abgezogen, von denen bei dem einen Ofen drei am oberen Theile, bei dem anderen ausserdem noch drei vertikal über den Feuerungen einmünden. Alle hängen aber mit einem Hauptrohr *i* zusammen, welches unter 10° geneigt, zunächst mit Kondensationsapparaten aus Ziegelmauerwerk in Verbindung steht. Aus diesen führen drei 1/4 Zoll starke Blechrohre *a* von 22 Zoll Durchmesser und 18 Fuss 10 Zoll Länge weiter und gewinnen unter einem Winkel von 20° Anschluss an U-förmige 3/4 Zoll starke Gusseisen-

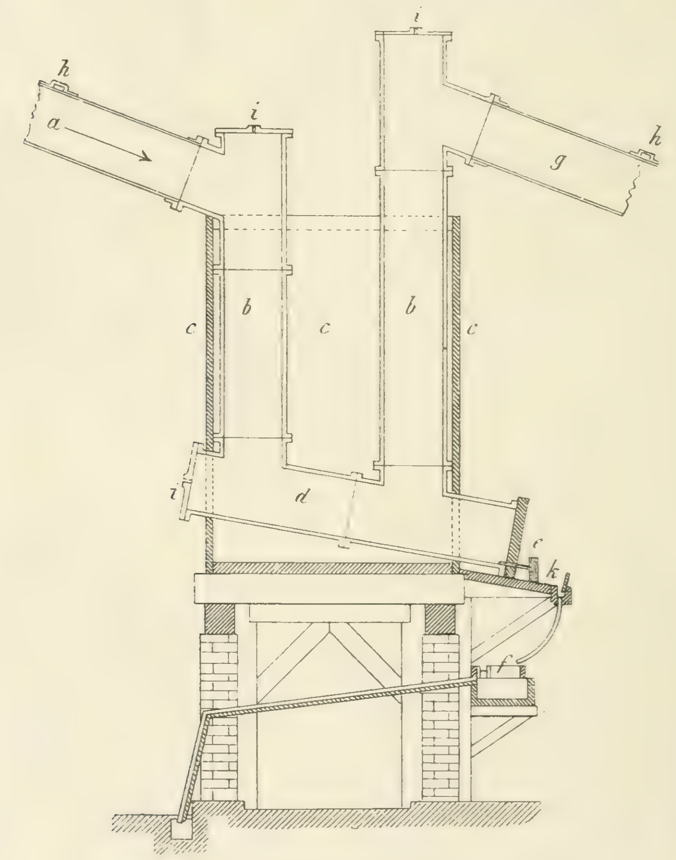


Fig. 194. Röhrenkondensator. Vertikalschnitt.

rohre *b* von 21 bis 22 Zoll Durchmesser, welche, von Wasser umspült, in Holzkästen *c* (6 Fuss 6 Zoll breit, 10 Fuss lang und 10 Fuss tief) stehen (Fig. 194). Die absteigenden und aufsteigenden 13 Fuss hohen Schenkel stehen in Verbindung mit einem unter 10° geneigten Rohre *d* am Boden des Fasses, welches dieses auf beiden Seiten durchdringt und an seinem tieferen Ende von einem dünnen Rohr *e* durchbohrt wird, um Quecksilber und saures Wasser abzulassen. Letzteres fliesst in

ein unterhalb stehendes Sammelgefäss *f* ab. Von dem aufrechten Schenkel führt ein Ableitungsrohr *g* aus Blech unter demselben Winkel wie das Zuleitungsrohr zu weiteren Kondensatoren aus Ziegeln. Diese beiden Rohre sind mit Löchern *h* zu ihrer Reinigung und die drei im Holzfasse befindlichen Rohre mit abnehmbaren Deckeln *i* zu demselben Zwecke versehen. Der Stupp wird auf einer mit Gummi überzogenen Bank *k* vor dem tiefer liegenden Theile des Bodenrohres gesammelt. Dieses System hat sich zu Neu Almaden so vorzüglich bewährt, dass alle Kondensatoren aus Holz und Glas verlassen worden sind. Im weiteren Verlaufe passiren die Gase verschiedene aus Holz oder Ziegelsteinen hergestellte Kanäle, bis sie nach einem Wege von nahezu 900 Fuss die am Abhange eines Hügels gelegene und mit einem Guibal-Ventilator verbundene Esse, welche sechs Oefen verschiedener Konstruktion gemeinsam ist, erreichen.

c. Langers gepanzerte Schachtöfen. (Oesterreichische Ztschr. f. B. H. **1880**, 431. „Das k. k. Quecksilberbergwerk zu Idria in Krain“. Festschrift. Wien **1881**). Vier solcher Oefen — 1878/79 erbaut — sind mit einem gemeinsamen Panzer umschlossen und erheben sich auf einem, aus Bruchsteinen gemauerten Sockel, welchen die aus Stücken zusammengesetzte Bodenplatte (6 m breit, 17,5 m lang) bedeckt. Die Oefen sind mit 1 m starken Zwischenwänden an einander gebaut, ihre Schächte sind 7 m hoch bei einer Länge von 2,25 m. Oberhalb der Feuerung (bis zur Tiefe von 4,25 m), beträgt die Breite 1,75 m und zieht sich von da abwärts auf 1,10 m zusammen. Auf den mit einem Rande versehenen Bodenplatten ruhen die mittelst Flanschen durch Schrauben verbundenen und an den Fugen verkitteten Seitenplatten. Die Schächte sind aus Ziegelmauerwerk aufgeführt. Feuerfestes Material ist nur im Horizonte der Feuerungen verwandt. Von diesen liegen auf beiden Seiten jedes Ofens je zwei. Sie sind mit Treppenrosten für Holz oder Braunkohlen versehen, können aber leicht für Planroste zugestellt oder nach Vermauerung der Feuergassen für gegichtetes Brennmaterial verwendet werden. Unterhalb der in 3 m Höhe liegenden Feuerungen befinden sich ebensoviele Ausziehöffnungen, wodurch ein vollkommenes Durchbrennen und gleichmässiges Niedergehen der Gichten gewährleistet wird. In gleicher Weise ist dafür gesorgt, dass die Dämpfe überall gleichmässig abgesogen werden, indem jeder Ofen im oberen Theile horizontal von drei eisernen Rohren (470 mm lichte Weite) durchsetzt wird, welche im Ofeninnern auf jeder Seite, je zwei oblonge Oeffnungen haben. Die Gichtvorrichtung ist als Parry'scher Trichter konstruirt, worüber sich noch ein Wasserverschluss befindet. Die Abzugsröhren setzen sich in drei, mehrfach behufs der Reinigung gebrochenen Röhrentouren fort. Ein Theil derselben steht in Wasserkästen. Die Deckel der einzelnen Röhrenstücke sind mit Oeffnungen versehen, um eventuell auch während des Betriebes mit Putzscheiben hindurchfahren zu können. Beim Reinigen sammelt sich — der Neigung der Röhren folgend — aller Stupp in einem Kasten am tiefsten Punkte, ebenso das kondensirte Wasser, welches nach dem Passiren von Klärkästen, ebenso wie das Kühlwasser durch Querrinnen einem Sumpfe zufliesst. Die zwölf Röhrentouren münden in vier durch

horizontale, hölzerne Scheidewände in zwei Abtheilungen getheilte Kondensationskammern, deren Wände, um das Eindringen des Quecksilbers zu verhindern, auf das sorgfältigste behandelt sind. Die Umfangsmauern und die Böden sind asphaltirt: jene nachdem sie mit Cement ausgefugt, diese nachdem sie mit einer Betonlage versehen sind. Ausserdem gab man den Wänden eine 2 cm abstehende Holzbekleidung und goss diesen Zwischenraum mit Cement aus. Die Decke der Kammern besteht aus vertieften, mit Schrauben verbundenen, durch Kautschukschnüre gedichteten Gusseisenplatten und wird durch fliessendes Wasser gekühlt.

Nachdem die Gase beide Abtheilungen der Kammern passirt haben, fallen sie in unterirdische, kleine Kammern und von da durch Kanäle in einen allen Oefen der Anlage gemeinsamen Hauptkanal. Dieser mündet in vier grosse Kammern, welche 1873 erbaut wurden, um eine möglichst vollständige Kondensation der Quecksilberdämpfe zu erzielen, und führt schliesslich zu der 158 m über der Hüttensohle liegenden Centralesse.

Jeder der vier Schachtöfen ist zur Verarbeitung von 19,2 ts Erz von 0,2 bis 0,8 Proc. Quecksilbergehalt in 24 Stunden eingerichtet; alle vier mithin für 76,8 ts. Während der ersten Kampagne im Jahre 1879, erforderte ein Ofen bei Planrostfeuerung 3,281 cbm gemischtes Holz, dagegen bei Treppenrostfeuerung 0,772 ts Braunkohlen oder 1,827 cbm Holzkohle, wenn dieselbe aufgegichtet wurde.

d. Der Knox-Ofen. Die Knox-Oefen auf der Redington Mine haben einen Schacht von 39 Fuss Höhe mit rektangulärem Querschnitt, dessen Feuerung auf einer Seite $17^1/_2$ Fuss über dem Boden des Ofens liegt. Im oberen Theile hat der Schacht 2 Fuss im Quadrat. Die älteren Oefen erweiterten sich dann bis zur Feuerung auf 7 Fuss im Quadrat; bei den neueren hat man aber die Dimension in der Ebene der Feuerung auf 2 Fuss (7 × 2 Fuss) zusammengezogen, damit die Hitze besser durchdringen kann. In dieser Ebene, nach der Feuerung zu und an der gegenüberliegenden Seite, wo das Abzugsrohr einmündet, sind zwei Kammern im Mauerwerk angeordnet, welche durch eine Anzahl Bogen von dem Schachte getrennt sind. Die Bogen bilden auf jeder Seite 6 Zoll breite Schlitze zum Ein- und Austritt der Feuergase, welche von einem hinter den Kondensatoren stehenden Root's Blower horizontal durch das senkrecht niedergehende Erz gesaugt werden und dasselbe auf dunkle Rothglut erhitzen. Die Oefen haben 6 Fuss dickes Mauerwerk und sind zu zweien an einander gebaut. Der Auszug liegt 15 Fuss unter der Feuerung, aber nicht auf derselben Seite. Nach der Entleerungsstelle hin zieht sich der Schacht auf 2 × 2 Fuss zusammen. Die durch die Feuerung eintretende Luft wird in einem Kanal des Mauerwerks etwas vorgewärmt. Die Gaskammer ist mit einer schweren Eisenplatte belegt, um Absorption des Quecksilbers an dieser Stelle zu verhindern. Die Begichtung geschieht automatisch durch einen Erzwagen, welcher den Gichtdeckel in Form eines Kugelsegmentes durch eine geeignete mechanische Vorrichtung bei Seite schiebt. Alle Stunden wird eine Tonne, zur Hälfte bis drei Viertel mittleres und zur Hälfte bis ein Viertel feines Erz aufgegeben, und zur Auflockerung des feinen etwas Scheitholz unter-

gemischt. Der Ofen hält 75 ts Erz. und da in 24 Stunden 24 Tonnen durchgesetzt werden, verweilt jede Tonne 3 Tage lang in demselben. Zur Bedienung eines Doppelofens sind 8 Mann erforderlich. (Egleston Bd. **II**, 841—851.)

Knox-Osborn-Kondensator. Die Knox-Oefen sind mit Knox-Osborn'schen Kondensatoren versehen, deren 16 Stück auf jeden Ofen kommen. Die Figuren 195, 196 u. 197 zeigen den Apparat in drei Ansichten. Diese bestehen aus gusseisernen, rechteckigen Kasten *m* mit geneigtem Boden *n* (15—20°). Sie sind 8 Fuss lang, $2^1/_2$ Fuss breit und 5 Fuss am einen, 6 Fuss am anderen Ende hoch und stehen auf hölzernen Balken über einem Cementestrich. Die Kästen sind unter einander mit Knierohren verbunden. Der Deckel *o* ist $1^1/_2$ Zoll vertieft, um Kühlwasser aufzunehmen, welches, wenn es reichlich vorhanden ist, auch über die Ränder des Deckels an den Seiten niederrieselt. Die Dämpfe aus dem Schachtofen werden den

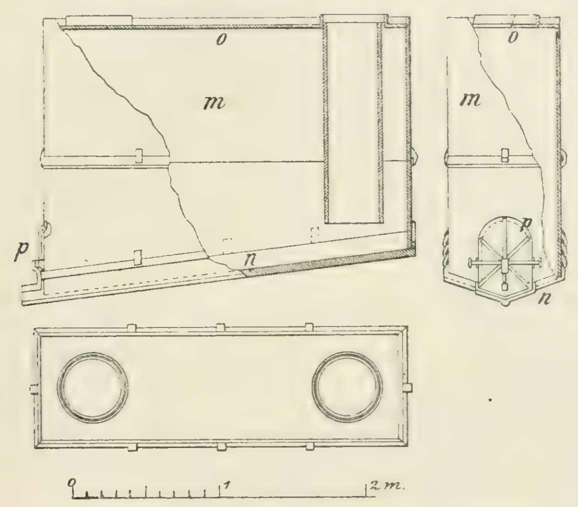


Fig. 195, 196 u. 197. Eiserner Knox-Osborn-Kondensator.

Kondensatoren durch ein gusseisernes Rohr von 18 Zoll Weite zugeführt. Da die Gase sehr heiss eintreten, beginnt erst im dritten Kasten sich etwas Quecksilber und saures Wasser niederzuschlagen; die Kondensation ist in dem mittleren am stärksten und setzt sich durch das ganze System fort. Das schwefelsäurehaltige Wasser korrodirt die Wandungen der eisernen Kasten sehr rasch und zwar die Seiten schneller als den Boden, welchen man in den letzten acht Kondensatoren 2 Zoll hoch damit bedeckt hält, wodurch die Einwirkung der Gase verringert wird. Das Quecksilber fliesst durch syphonartig gekrümmte, an den Mannlochthüren *p* angebrachte eiserne Rohre frei von saurem Wasser in eiserne Töpfe aus, welche etwas Wasser enthalten, um ein Verspritzen zu verhüten. Vom Ende der Kondensatoren führen hölzerne, gänzlich ohne Nägel gebaute Leitungen von 30 Zoll im Quadrat die Dämpfe nach einem viereckigen Thurme aus Holz, welcher mit Steinen gefüllt und von Wasser berieselt ist. Hier werden sie soweit gereinigt, dass im weiteren Theile

der Leitung bis zum Kamin, auf dem Gipfel eines Hügels (nahezu eine engl. Meile vom Ofen entfernt), kein Quecksilber mehr, sondern nur etwas Stupp gefunden wird. Diese Leitung reinigt man ein Mal im Jahre; die Kondensatoren dagegen jede Woche. Dieselben werden einzeln während der Ofenentleerung vorgenommen. Der Zug ist stark genug, dass keine Quecksilberdämpfe entweichen, wenn immer nur einer geöffnet wird. Nur der Stupp aus den acht ersten Kondensatoren ist reich genug zur Verarbeitung, der aus den übrigen kommt direkt wieder in den Ofen.

Der Stupp wird zunächst auf einer geneigten eisernen Pfanne durchgerührt, um das freie Quecksilber daraus zu entfernen; dann behandelt man ihn (auf den Manhattan-Werken) trocken in einem eisernen Kessel, in welchem er, mit Kalk und Asche versetzt, von einem Rührwerk durchgearbeitet wird. Nach kaum 20 Minuten ist alles mechanisch auszubringende Quecksilber zu Boden gegangen, wo es durch ein syphonartiges, eingeschraubtes Eisenrohr abfliesst. Die trockenen Rückstände wandern in den Ofen.

Die Menge des Stupps ist verschieden und hängt von der Kühlung, der Art des Brennmaterials, der Stärke des Zuges und anderen Faktoren ab. Auf den Redington-Werken sind unter 150 Flaschen Quecksilber 40 aus dem Stupp gewonnen. Die Kosten für eine Tonne Erz betrugen dort beim Betriebe des verbesserten Idria-Ofens 1,25 Dollars (5,25 ℳ.), im Knox-Ofen nur 0,50 Dollars (2,10 ℳ.), und die Reparaturen eingerechnet 0,90 Dollars (3,80 ℳ.).

e. Der Livermore-Ofen. Der Livermore-Ofen für pulverförmige Erze wird auf verschiedenen kalifornischen Hütten mit Erfolg angewandt. Die Abbildung (Fig. 198 u. 199) zeigt einen auf den Redington-Werken betriebenen Ofen. Derselbe ist an der Flanke eines Hügels erbaut und besteht aus einer Anzahl (11 bis 29) neben einander liegender, unter 50° geneigter Kanäle von 30 Fuss und mehr Länge, mit einem Chargirrumpf *A* am oberen und einer gemeinsamen Feuerung am unteren Ende. Die Kanäle *B* sind aus feuerfesten Steinen gebaut, 12 Zoll tief und 6¾ Zoll breit. Die einzige Grenze für ihre Anzahl neben einander ist die zulässige Tiefe der Doppelfeuerung *C*. Um das Erz am raschen Abrutschen zu hindern, sind in den Kanälen, dicht über der Sohle, von 12 zu 12 Zoll quer durchgehende, oben zugeschärfte Sperrsteine *E* (2½ Zoll breit 5½ Zoll hoch) angeordnet, so dass das pulverförmige Erz in gleichmässiger dünner Schicht über dieselben herabgleitet, so oft unten ein Theil des fertig gerösteten Materials ausgezogen wird. In den Zwischenräumen der Sperrsteine befinden sich an der Oberseite der Kanäle 4 Zoll lange Vorsprünge von viereckigen Steinen *F*, welche bestimmt sind die Flamme auf das Erz herabzudrücken. Wenn dasselbe den geneigten Herd passirt hat, fällt es durch einen Kanal *P* hinter der Feuerbrücke in eine Kühlkammer *L*, um nach der Abkühlung durch die Thüröffnung *M* in eiserne Wagen ausgezogen zu werden. Die Kühlkammer hängt durch Kanäle mit den Kondensatoren zusammen. In der Vorderwand des Feuerraumes ist für jeden Erzkanal eine Spähöffnung *N* angebracht. Die Feuerung für einen Doppelofen ist 6 Fuss lang, 26 Zoll breit und vom Rost bis zum Gewölbe 2 Fuss hoch.

Die Feuerbrücke *O* ist 20 Zoll hoch und der Raum über derselben bis zur Decke beträgt 18 Zoll. Die Zwischenwände der Kanäle setzen sich über die Feuerbrücke fort, um die Flamme zu theilen. Die Sohle der Kanäle im oberen Theile war bei den ersten Oefen dünn gehalten, um durch eine (später weggelassene) Hülfsfeuerung *R* von unten geheizt zu werden. Die Decke der Kanäle wird zur Vermeidung der Ausstrahlung dick mit Asche belegt. In halber Höhe befindet sich eine Flugstaubkammer *S*, an welche sich 5 Ziegelkondensatoren *Q* (4 Fuss breit, 10 Fuss 9 Zoll hoch und 15 Fuss lang) anschliessen. Sie sind mit gusseisernen Platten zum Trocknen

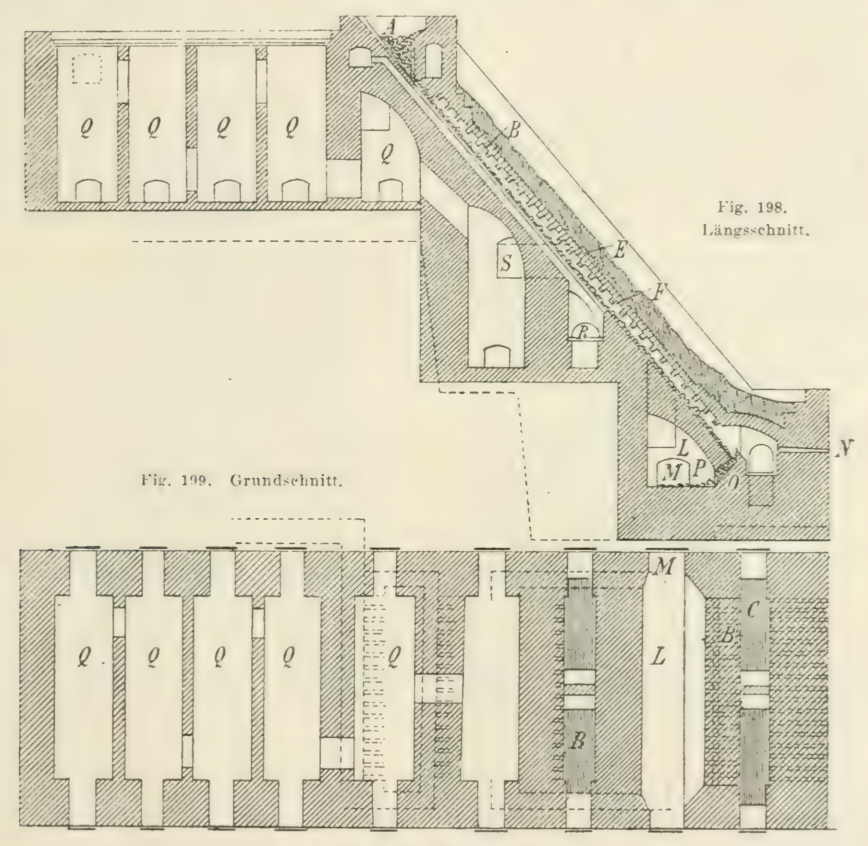


Fig. 198 u. 199. Livermore-Ofen.

des Erzes bedeckt, dann folgen eiserne und darauf hölzerne Kondensatoren, an Gestalt und Grösse denen beim Knox-Ofen beschriebenen (vrgl. Seite 625) gleich. Das feine Erz wird durch einen Aufgabetrichter *A* chargirt, dessen untere Oeffnung von 2 Zoll im Quadrat mittels einer Eisenstange offen gehalten wird.

Ein Ofen mit 11 Kanälen kostet 8000 Dollars und setzt etwa 20 ts Erz in 24 Stunden durch, bei einem Kohlenverbrauch von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Klafter. Drei Mann auf die Schicht genügen zur Bedienung. Auf der Redington-Mine hat der Livermore-Ofen die besten Resul-

tate für Feinerz gegeben. Er ist billig in der Anlage, im Betrieb und in der Reparatur. Auch ist er leicht in und ausser Betrieb zu setzen und ohne Schwierigkeit zu reinigen, wenn er verstopft ist, was bei allen Oefen für Feinerz vorkommt. Er verbraucht weniger Brennmaterial wie ein Schachtofen, und kann wegen der Steigung des Ofens ohne Ventilator betrieben werden. Das Erz bleibt nur vier Stunden im Ofen, in welcher Zeit der Zinnober vollständig, der Schwefelkies dagegen nur unvollkommen abgeröstet wird. In Folge dessen entsteht bei der geringeren Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure weniger Stupp; auch werden die eisernen Kondensatoren nicht so rasch zerfressen. (Egleston, Bd. **II**. 887 bis 894.)

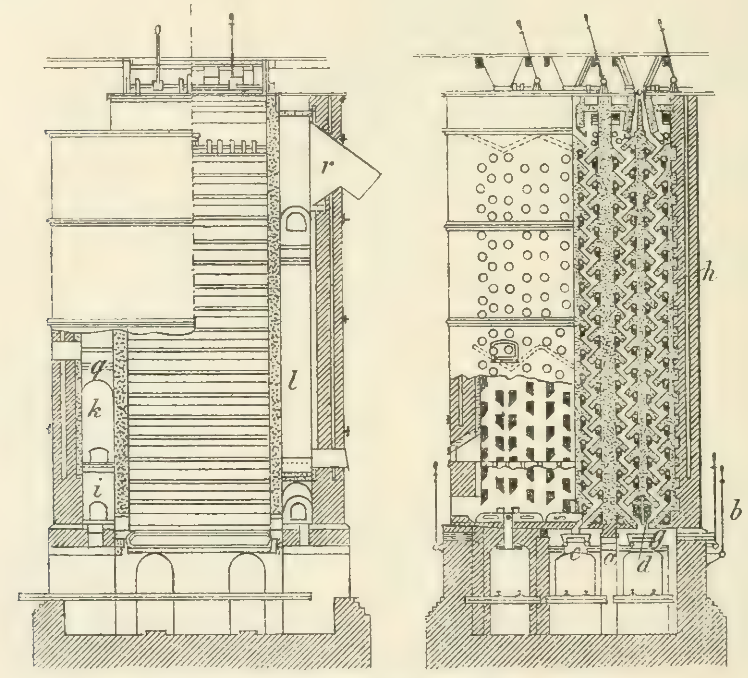


Fig. 200 u. 201. Tierras-Ofen von Hüttner u. Scott.
Längsschnitt. Querschnitt.

f. Die Tierras-Oefen von Hüttner und Scott. Obgleich die Exeli-Oefen vorzüglich arbeiten, wünschte man doch zu New-Almadén der Nothwendigkeit überhoben zu sein, die zwei Drittel der Förderung betragenden feinen Erze (tierras) mit einem Kostenaufwande von 5,70 Dollars (24 ℳ) für 1000 Stück zu Adoben formen zu müssen, um sie so im Exeli-Ofen verhüttbar zu machen. Der hierfür von Hüttner und Scott nach dem Princip von Hasenclever 1875 konstruirte Ofen wurde mehrfach abgeändert und wird gegenwärtig in der Form, wie sie die Abbildung (Fig. 200 u. 201) zeigt, ausgeführt. (B. H. Z. **1869**, 144; Egleston Bd. **II**, 864 bis 877.) Der Ofen besteht aus drei Paar Seite an Seite gebauten Schächten, welche mit Fülltrichtern versehen sind und durch Schlitze *g* in den gusseisernen Bodenplatten der Ofenkammern entladen werden. Die

Chargirung geschieht durch gut schliessende Schieber mittelst Hebelbewegung, so dass keine Dämpfe entweichen können. Entladen wird durch Verschieben der Gusseisenplatten *a*, welche durch Räder gestützt ebenfalls von aussen mit Hebeln *b* in horizontaler Richtung bewegt werden. Die Mauern, welche die Schächte in je zwei zusammengehörige Kammern theilen, ruhen auf hohlen Trägern *d* und sind $9^1/_4$ Zoll stark; die Trennungsmauern zweier Kammersysteme haben $13^3/_4$ Zoll und stehen auf den erwähnten Bodenplatten. Jede Kammer ist 23 Zoll weit. In vertikalen Abständen von 21 Zoll sind flache, $2^1/_2$ Zoll dicke Ziegel, durch Formsteine unterstützt, unter 45^0 in die Mauern eingefügt, dergestalt, dass ein zickzackförmiger Kanal *h* entsteht. Die Schlitze zwischen den Thonplatten sind 3 bis 5 Zoll weit.

Die letzteren werden im oberen Theile erst nach Jahren abgeschlissen; die unteren allerdings durch die Hitze schneller zerstört. An der Frontseite und an der gegenüberliegenden Seite befinden sich die Gaskammern *l*, welche durch Maueröffnungen, unterhalb jeder Thonplatte, mit den Erzschächten in Verbindung stehen. In der Gaskammer an der Frontseite, 5 Fuss über der Ziehöffnung, befindet sich die Feuerung *k* mit dem Aschenfall *i*; oberhalb derselben in ein Drittel, sowie in der gegenüberliegenden Gaskammer in zwei Drittel der Höhe — auch in der Höhe des Rostes — sind Querwände *q* angebracht. Die Verbrennungsluft zieht durch die ausgebrannten. heissen Erze, indem sie diese abkühlt und sich erhitzt, unter die Feuerung und die Verbrennungsgase gehen in horizontaler Richtung zunächst durch das unterste Drittel der Erzschächte, steigen in der gegenüberliegenden Gaskammer *l* auf, kehren dann durch das zweite Drittel der Erzschächte zurück und durchstreichen das letzte Drittel derselben wieder in umgekehrter Richtung, um bei *r* nach der Kondensationsanlage weiter zu ziehen. Sie passiren also mit ihrer höchsten Temperatur fast erschöpftes Erz, kommen, allmählig kühler werdend, mit frischem Erz in Berührung und verlassen den Ofen mit verhältnissmässig niedriger Temperatur.

Beim Ausziehen, welches in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten stattfindet, fallen die ausgebrannten Erze bei *c* in untergefahrene Wagen, wobei die ganze Erzsäule nachrückt und den Röstgasen frische Oberflächen darbietet. Der Ofen röstet in 24 Stunden 36 ts Erz ab und hält im Ganzen 51 ts, sodass jede Tonne 34 Stunden gebraucht, um den Schacht zu passiren. Drei Mann auf die Schicht genügen zur Bedienung. Der Brennmaterial-Verbrauch beläuft sich auf $2^1/_2$ Klafter Holz in 24 Stunden und die Kosten für die Tonne 1,29 procentiges Erz betragen 0,72 Dollars (3 *M.*). Die Hauptmaasse dieses Ofens sind nicht angegeben. Ein kleinerer, der 24 ts in 24 Stunden durchsetzt. ist 37 Fuss lang, 37 Fuss hoch und 9 Fuss 6 Zoll breit. Die grösseren Oefen arbeiten bei weitem ökonomischer. Bei dem eben erwähnten belaufen sich die Kosten für die Tonne Erz 1,73 Dollars (7,27 *M.*) und bei einem noch kleineren für 12 ts in 24 Stunden 3,13 Dollars (13,15 *M.*).

Der Ofen steht durch drei gusseiserne Röhren mit einem System von gemauerten Kondensatoren in Verbindung, unter denen sich einer befindet, der zugleich zum Trocknen des feuchten Erzes dient. Dasselbe passirt zwei durchaus nach dem Prinzip des Ofens konstruirte

Schächte. In jedem befinden sich 12 unter 45° geneigte Thonplatten, welche sich auf eiserne Stangen stützen. Die Schächte sind von den Mauern des Kondensators umgeben und werden von den heissen Gasen umspült. Die ausgetriebene Feuchtigkeit entweicht durch Oeffnungen in den Wänden der Trockenkammern nach oben ins Freie. Um bei etwa zu hoch steigender Temperatur einen Verlust an Quecksilber zu vermeiden, ist das Fundament des Apparates mit Kanälen versehen und die Auszieh-öffnungen sind mit geneigten Eisenplatten belegt.

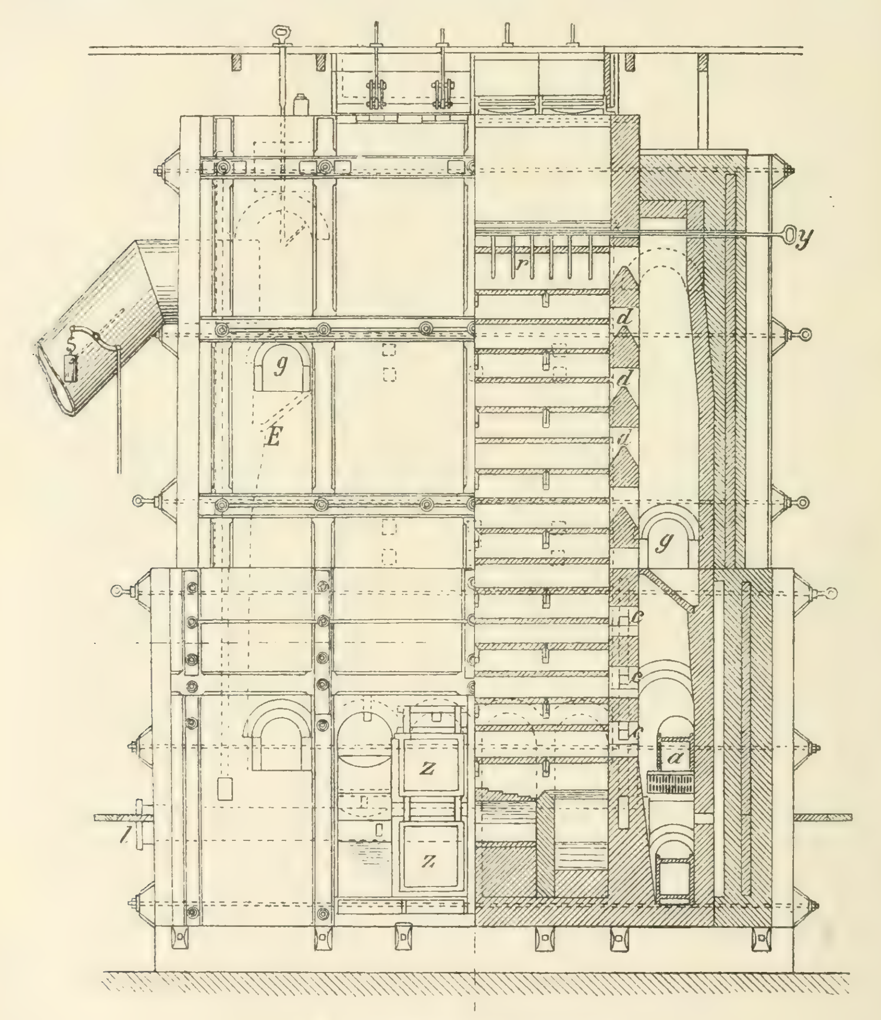


Fig. 202. Granzita-Ofen. Längsschnitt.

g. Der Granzita-Ofen. Der Granzita-Ofen, welchen die Abbildungen (Fig. 202, 203 u. 204) vorführen, ist der letzte der zu New Almaden (1880) erbauten kontinuirlichen Apparate zum Abrösten von Grobgries ($1\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Zoll). Er ist nach demselben Prinzipe

wie der Tierras-Ofen konstruirt, gewährt aber nach mancher Richtung hin besonderes Interesse. Der Ofen ist ein Doppelofen von 36 Fuss Höhe, $25^1/_2$ Fuss Länge und $17^1/_2$ Fuss Breite. Jede der vier Erzkammern ist 27 Fuss hoch, $11^1/_2$ Fuss lang und 26 Zoll breit. Die 3 Zoll starken und unter 45° geneigten Thonplatten *s* sind in Abständen von 30 Zoll an jeder Kammerwand angebracht und 15 Zoll über denen an der gegenüberliegenden Wand, mit denen sie also rechte Winkel

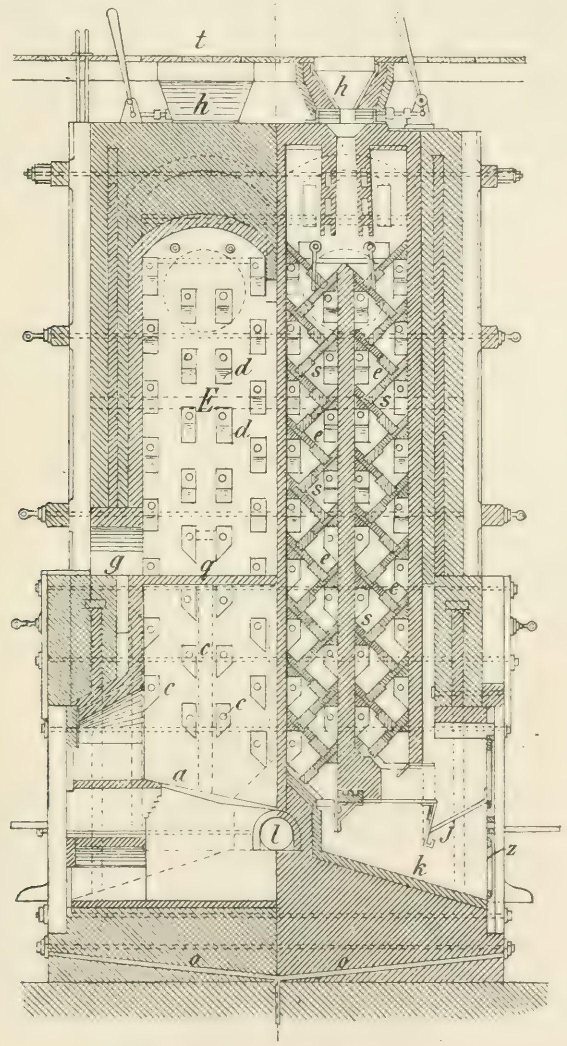


Fig. 203. Granzita-Ofen. Querschnitt.

bilden. Am oberen Ende auf Mauervorsprüngen aufliegend, stützen sie sich am unteren Ende durch feuerfeste Steine *e* auf die gegenüberliegende Platte. Die 9 Zoll langen Steine, kehren dem niedergehenden Erz eine Schneide zu und sind einen Zoll tief in die untere Platte eingelassen, sodass die Weite der Spalte zwischen den Platten

8 Zoll beträgt. Die Aussenkammern *E* sind durch Querwände *q* so abgetheilt, dass die Feuergase mehreremale die Erzkammern passiren müssen. Der Boden der Kammern *E* kann durch Thüren *g*, welche während des Betriebes vermauert sind, vom angesammelten Flugstaube gereinigt werden. Die Feuerung *a* ist für Holz eingerichtet und wird von beiden Seiten des Ofens bedient. Die vorgewärmte Verbrennungsluft strömt ihr durch ein Rohr *l* zu, welches durch die Kondensatoren geht, und ausserdem durch Oeffnungen *m* in der Seitenwand der Feuerung (Fig. 204). Die aus dem Feuerraum in die Erzkammer führenden Oeffnungen *c* sind horizontal, die aus den Gaskammern hingegen *d* nach beiden Seiten abgedacht, um nicht durch den Flugstaub verlegt zu werden. Die Chargirung erfolgt in bekannter Weise

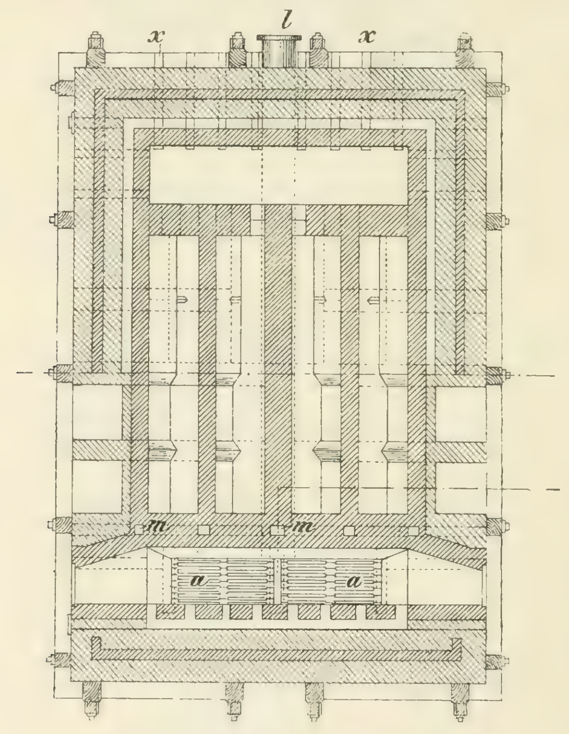


Fig. 204. Granzita-Ofen. Horizontalschnitt.

durch acht Aufgebetrichter *h*, welchen das Erz mittelst der Drehscheibe *t* in Wagen zugeführt wird. An jeder Langseite des Ofens sind vier durch Thüren verschlossene Ziehöffnungen *z*. Das ausgebrannte Erz aus den äusseren Kammern fällt zunächst auf eine schräge Eisenplatte bei *j* und durch Zurückschlagen einer Klappe auf die geneigte Ebene bei *k*; aus den inneren Kammern gelangt es sogleich dahin. Von hier wird es in Wagen gezogen. Um etwa vorkommendes Zusammenbacken von feuchtem Erz zu verhindern, liegen über den oberen Thonplatten eiserne Rechen *r*, welche durch einen Handgriff *y* bewegt werden. Ausserdem sind zur Beseitigung von Verstopfungen auf den unteren Platten eine Anzahl dreizölliger, gewöhnlich

geschlossener Gasröhren *r* an der Breitseite des Ofens gegenüber den Feuerzügen eingemauert, durch welche eiserne Räumstangen eingeführt werden können. In den sieben Fuss tiefen Fundamenten des Ofens ist ein Gewölbe ausgespart, dessen Boden mit eisernen Platten *o* belegt ist, um durchsickerndes Quecksilber abzufangen.

Das Ausziehen des Erzes geschieht alternirend auf beiden Seiten des Ofens alle 40 Minuten, und zwar gleichmässig aus den vier Ziehöffnungen; ein entsprechendes Quantum wird darauf oben durch die vier Fülltrichter aufgegeben. Der Ofen fasst 45 ts Erz und setzt in 24 Stunden 36 ts durch, sodass jede Charge 30 Stunden darin verweilt. Das Erz enthält häufig nur 0,75 bis 1 Proc. Quecksilber. Der Verbrauch an Eichenholz beträgt $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Klafter. Zur Bedienung von zwei Oefen, wie der beschriebene, sind drei Mann auf die Schicht erforderlich. Die Kosten der Röstung für eine Tonne Erz belaufen sich auf 0,64 Dollars (2,70 *M.*), wovon 0,28 (1,18 *M.*) auf Arbeitslöhne kommen.

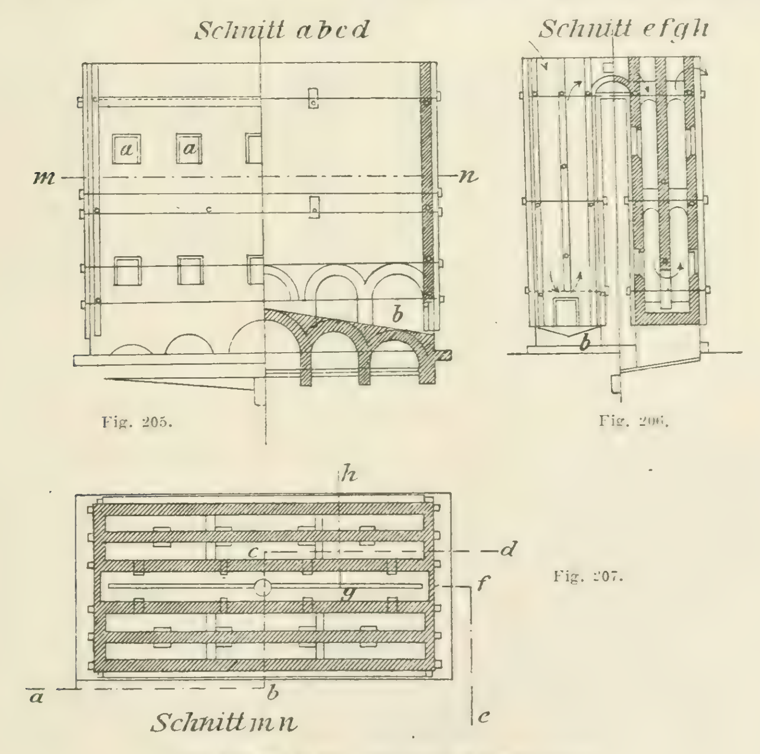


Fig. 205. 206 u. 207. Gemauerte Kondensatoren.

h. Kondensationsapparate zu New Almaden. *α.* Gemauerte Kondensatoren. Mit der Einführung der kontinuirlichen Oefen auf New Almaden mussten zugleich die Kondensationsvorrichtungen umgestaltet werden, da die gemauerten Kondensatoren in der alten Form nicht mehr genügten, weil die Zeit zur Abkühlung fehlte. Man baute sie zunächst in der Weise um (Fig. 205.

206 und 207), dass zwei Kammern, welche ein System bilden, durch einen Luftraum getrennt sind (Fig. 206). Jede aus zwei Abtheilungen bestehende Kammer hat zum Zwecke der leichteren Reinigung, im oberen und unteren Theile Reinigungsöffnungen *a* von zwei Fuss Seite. Die vorderen Kammern, in denen die Hitze gross ist, sind im Betriebe mit lutirten Eisenplatten verschlossen; in den kühleren, wo das saure Kondensationswasser das Eisen angreifen würde, dagegen mit hölzernen Schiebefenstern. Der Boden der Kammern, welcher (Fig. 205 u. 206) eine nach aussen fallende Rinne *b* bildet, ist mit Cement und darüber in allen Kammern, wo die Temperatur es erlaubt, mit einer starken, glatten Lage von Asphalt versehen; in den letzteren sind auch die Ziegelwandungen, um sie undurchdringlich für das Quecksilber zu machen, mit einer heiss aufgetragenen Mischung von Asphalt und Kohlentheer gedichtet.

An der Vorderwand und auf beiden Seiten jeden Kammersystems führen Asphaltrinnen (von neun Zoll Weite und achtzehn Zoll Tiefe) das kondensirte Quecksilber und die sauren Wässer nach Sammelbassins hin.

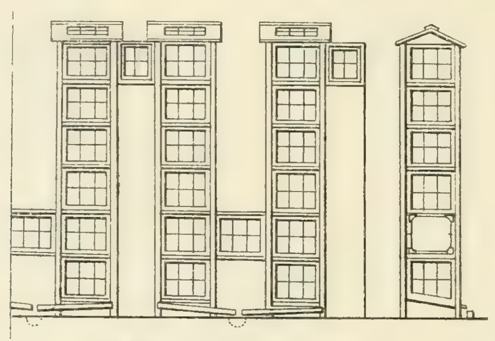


Fig. 208 u. 209. Glaskondensatoren.

β. Glaskondensatoren. Auch in dieser verbesserten Form entsprachen die gemauerten Kondensatoren den gesteigerten Anforderungen nicht. Man schloss deshalb Glaskondensatoren an dieselben an, mit denen man gute Erfolge erzielte, bis diese später durch Umwandlung der ersten gemauerten Kondensationskammern hinter den Oefen in sogenannte Wasserrücken zum Teil wieder verlassen wurden.

Die Glaskondensatoren bestehen, wie die Figuren 208 und 209 in einer Längs- und einer Queransicht zeigen, aus getrennten Kammern. Diese sind 25 Fuss hoch, haben einen Querschnitt von 4 Fuss Seite und sind ganz aus Glas und Holz gebaut. Alle Eisentheile sind vermieden. Das Glasdach hat eine Neigung von 25 Grad und der aus Glasplatten rinnenförmig gestaltete Boden senkt sich nach aussen hin, wo die Kondensationsprodukte von je zwei Kammern abfliessen, die abwechselnd unten, vier Fuss über dem Boden, und oben zusammenhängen. Die Temperatur ist nicht hoch, sie wechselt zwischen 13 und 27° C.; es wird deshalb auch nur noch wenig Quecksilber, sondern überwiegend saures Wasser in ihnen niedergeschlagen.

Die Bewegung der Röstgase von den Quecksilberöfen wird in Kalifornien ziemlich allgemein durch einen Ventilator bewirkt, der sie durch

lange Leitungen einer meist auf einem Hügel gelegenen Esse zusaugt. Zu New Almadén ziehen die Gase nach dem Passiren der hinter den gemauerten Kammern gelegenen zwölf Glashäuser durch einen hölzernen Kanal, dessen eigenthümliche Konstruktion die Figuren 210 und 211 zeigen, nach einem Thurm aus Ziegelmauerwerk und von hier (durch einen gemauerten Kanal) der Esse zu. Die leicht gekrümmten Seiten des hölzernen Rauchrohrs sind aus gespundeten Latten zusammengesetzt; auch die Ecken werden jetzt in dieser einfachen Weise und nicht mehr aus besonderen Stücken hergestellt. Die Dichtung der Fugen ist durch zwischengelegtes Asphaltpapier bewirkt. Die Innenfläche wird mit Asphalt, die Aussenseite mit Farbe angestrichen. Zum Zusammenhalten der Konstruktion sind alle sechs Fuss Holzrahmen angebracht, die sich dem Querschnitt des Kanals anschmiegen, der durch Keile und Schrauben zusammengezogen wird.

γ. W a s s e r - R ü c k e n - K o n d e n s a t o r e n. Die letzte Verbesserung zu New Almaden besteht in der Anbringung sogenannter W a s s e r - R ü c k e n in den ersten Kammern der gemauerten Kondensatoren, und zwar einem in der aufsteigenden und einem

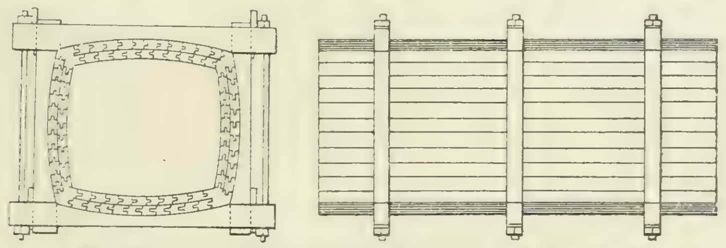


Fig. 210 u. 211. Hölzerner Kanal. Querschnitt und Längsschnitt.

in der absteigenden Kammer. Diese Wasser-Rücken (Water Backs), sind gusseiserne in das Mauerwerk eingesetzte Kästen mit achtzölligen Aussenflanschen, deren Deckel mit Holzdichtung aufgeschraubt sind. Die Kästen haben im Lichten eine Länge von 43, eine Höhe von 16 und eine Tiefe von 14 Zoll. Es münden zehn 4 Zoll weite schmiedeeiserne Rohre von ein Viertel Zoll Wandstärke hinein und zwar in zwei Reihen: vier in die untere und sechs in die obere Hälfte. Die Rohre gehen durch die ganze Länge des Kondensators; durch die vier unteren wird kaltes Wasser in den getheilten Kasten eingepresst, durch die sechs oberen nimmt es den Rücklauf. Die Rohre sind mit einer durch Kochen hergestellten Mischung von Asphalt und Kohlentheer überzogen, wodurch sie eine etwa vierjährige Haltbarkeit gewinnen. Die Wasserkühlung bewährt sich in den heissen Kondensatoren vorzüglich. Früher begann die Kondensation des Quecksilbers erst im vierten oder fünften Kondensator, und trat erst reichlich im siebenten ein; jetzt ist dies schon im ersten der Fall (vrgl. 609 u. 610).

3. Gewinnung des Quecksilbers durch Rösten in kontinuirlich arbeitenden Flammöfen.

Die Schwierigkeiten, welche die Verarbeitung der grossen Menge Griese in vertikalen Oefen verursachte, und der Wunsch, den kostspieligen intermittirenden Betrieb, durch einen kontinuirlichen zu er-

setzen, veranlassten 1842 den Bergrath Alberti zur Einführung dieser nach ihm benannten ältesten Fortschauflungsöfen. Zugleich wurde eine bessere Kondensation eingeführt, bestehend aus liegenden, eisernen, durch Wasserberieselung gekühlten Röhren.

Die älteren Albertiöfen sind als Doppelöfen gebaut und haben einen schwachfallenden 4,1 m langen und 2,2 m breiten Herd, der im hinteren Theile durch einen Fülltrichter beschickt wird, und sich vorne bis zu einem, hinter der Feuerbrücke liegenden Schlitz (der sogenannten Brandgasse) zum Entleeren des Erzes erstreckt. Die Arbeitsthür befindet sich an der Stirnseite, dahinter der Planrost mit einer seitlichen Feuerthür. Die dann folgende Brandgasse steht mit einer durch eine Klappe verschliessbaren Austragevorrichtung in Verbindung und fasst gerade eine Charge. Die Dämpfe vom Herde durchstreichen zunächst horizontale eiserne Kondensationsröhren von 950 mm Durchmesser mit Wasserkühlung, dann gemauerte Kondensationskammern und gelangen zuletzt durch das bei Langers gepanzerten Schachtofen beschriebene (vrgl. Seite 624) unterirdische Kanalsystem zur Centralesse.

Ausser diesen älteren Oefen, deren zehn vorhanden sind, wurden später zwei weitere mit Sohlenheizung gebaut. Der neueste Typus sind die, als Fortschauflungsöfen konstruirten, gepanzerten Flammöfen mit Sohlenheizung. Der Herd dieser Oefen ist 6 m lang und 2,2 m breit. An der freien Langseite befinden sich drei und an der Stirnseite zwei Arbeitsöffnungen. Die Flamme zieht von der Feuerung, welche sich unter dem hinteren Theile des Herdes befindet, durch Kanäle unter der Sohle desselben nach vorne, wo sie in die Höhe steigt und in umgekehrter Richtung über die Röstpost streicht. Als Kondensatoren dienen bei diesen Oefen die beim Exeli-Ofen (vrgl. Seite 620) erwähnten Röhrenschenkelapparate und zwei grössere Kondensationskammern, welche mit dem unterirdischen gemeinsamen Kanalnetz in Verbindung stehen.

Die Sohlenheizung trägt zum guten Ausbrennen der Erze wesentlich bei. Die älteren Oefen verarbeiteten in 24 Stunden 6,5 ts Griese bei einem Brennmaterialaufwand von 3 cbm gemischtem Holz oder 0,6 bis 0,7 cbm Braunkohlen und erschöpften das Erz auf 0,006 in günstigen Fällen sogar auf 0,001 Proc. In dem gepanzerten Fortschauflungsofen wurden im Jahre 1879 gegen 1120 ts Erze mit einem Gehalte von 96 ts Quecksilber verarbeitet mit einem Ausbringen von 88,5 ts. Der Gesammtverlust an Quecksilber betrug mithin 7,86 Proc.

Herstellung des Zinnobers. Auf verschiedenen Quecksilberhütten findet eine Fabrikation von künstlichem Zinnober statt. Zu Idria stellte man die Farbe anfangs aus den reineren Erzen her; später ging man zu einer künstlichen Gewinnung derselben über, indem man zunächst auf trockenem Wege schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber (Quecksilbermoor) bereitete, welches durch Sublimation in Stückzinnober und durch Mahlen und Raffiniren in das Vermillon genannte Präparat übergeführt wird.

Zur Bereitung des Moors werden 18 Fässer mit 28 kg einer Mischung von Quecksilber und nicht zu fein gemahlenem Schwefel im Verhältniss von 84 zu 16 beschickt und in Rotation versetzt. (Oesterr. Ztschr. f. B. u. H. **1865**. 334.) Sie machen in der Minute 30 Umdrehungen nach rechts und 30 nach links. Nach 2¾ Stunden ist die Vereinigung der Elemente zu rohem Moor unter Temperaturerhöhung erfolgt. Die schwarze Masse bringt man in Ladungen von 58 kg in guss-

eiserne, birnförmige Retorten, von denen je sechs in einem Sublimirofen vereinigt sind. Ihre Hälse ragen zum Gewölbe heraus und werden zunächst mit Blechhelmen lose bedeckt. Während der etwa 15 Minuten dauernden Abdampfperiode entzündet sich der Schwefel bei gelinder Erwärmung auf 120° R., und unter Detonationen, wobei die Flamme aus der Retorte herausschlägt, findet die Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber zu Zinnober statt. Hierauf wird die Blechhaube gegen eine thönerne anlutirte ausgewechselt und stärker gefeuert. Während 2½ Stunden ist der überschüssige Schwefel durch einen Rohransatz im Helme abdestillirt. Nach Beendigung der Abdampfperiode beginnt die Stückperiode. Es wird jetzt, nach Anfügung und Anlutirung von Rohren und Vorlagen aus Thon, die Hitze weiter gesteigert, und während vier Stunden sublimirt der Zinnober über, der sich im Helm (70 Proc.), im Rohr (25 Proc.) und in der Vorlage (5 Proc.) ansetzt, von denen man ihn durch Zerschlagen und Abkratzen als Stückzinnober und Putzwerk trennt. Letzteres wird bei der nächstfolgenden Sublimation wieder zugeschlagen; ersterer aber auf Mühlen mit horizontalem Läufer und festem Bodenstein unter Wasser gemahlen, um dem Verstäuben vorzubeugen. Das Produkt der Mühlen heisst Vermillon. Es fällt um so heller aus, je öfter es die Mühle passirt, also je feiner es gemahlen ist. Man stellt drei Sorten her: hellrothen, dunkelrothen und chinesischen Vermillon. Zur Erhöhung des Farbentons wird das Präparat einer Raffination unterworfen und mit Pottaschenlauge (10 bis 13° B.) 10 Minuten in eisernen Kesseln gekocht, wobei 22 bis 23 kg Lauge genügen, um drei Posten von 100 kg den Rest des freien Schwefels zu entziehen. Nach dem Absetzen wird die Lauge abgezogen, der Zinnober vier Mal mit heissem Wasser und dann mit kaltem Wasser ausgesüsst, bis letzteres klar abläuft, und in flachen thönernen Schüsseln drei Tage bei 50 bis 70° R. getrocknet. Nach dem Zerdrücken mittelst hölzerner Walzen verpackt man das Präparat in Schaffellen oder Kistchen. — Interessant ist auch das in China übliche Verfahren, wo durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Quecksilber und nachfolgende Sublimation Zinnober gewonnen wird (Oestr. Ztschr. f. B.- u. H. **1884**, 618).

Für die Herstellung des Zinnobers auf nassem Wege sind viele Vorschläge gemacht worden. Im Wesentlichen beruhen dieselben darauf, dass Quecksilber (z. B. Gautier-Bouchard: D. Bd. **166**. 190) oder Quecksilberverbindungen (Hausmann wählt Mercuri-Ammoniumchlorid: D. Bd. **215**, 190) mit Schwefel und ätzenden Verbindungen der Alkalien oder deren Polysulfiden, Ammoniumpolysulfid etc. unter Erwärmen behandelt werden, bis sie die charakteristische rothe Farbe des Zinnobers zeigen. Seit dem Jahre 1880 ist zu Idria ein derartiges Verfahren praktisch in Ausübung, dasselbe wird aber geheim gehalten.

Quecksilbergewinnung auf nasssem Wege.

Weil die Verhüttung von Quecksilbererzen durch Destillation mit so namhaften Verlusten verknüpft, ausserdem kostspielig und gesundheitsgefährlich ist, so lag es nahe, die Gewinnung dieses Metalles auf nassem Wege, der für Silber, Gold und Kupfer so vorzügliche Dienste geleistet hat, zu versuchen. Röstprocesse, um den Zinnober in eine lösliche Form zu bringen, sind natürlich ausgeschlossen. Von den verschiedenen vorgeschlagenen Laugverfahren hat keines in der Praxis Fuss fassen können. Von Sivecking rührt ein Vorschlag her (B. H. Z. **1876**,169), das Quecksilber in rotirenden Fässern mit Kupferchlorür-Chlornatriumlauge in Gegenwart von überschüssigem Kupfer auszuziehen und als Kupferamalgam zu erhalten, hat nicht zum Ziele geführt, ebensowenig die Anwendung von Kupferchlorid und Schwefelnatrium oder das von R. Wagner D. **218**, 254) vorgeschlagene gesättigte Bromwasser oder eine Lösung von Brom in koncentrirter Salzsäure. — Die Aussichten zur elektrolytischen Gewinnung des Quecksilbers sind vielleicht bessere (vrgl. Seite 41).

Statistisches über das Quecksilber. Die wichtigsten Quecksilber producierenden Länder sind: Spanien, die Ver. Staaten v. N.A., Oesterreich, Italien. In Spanien koncentrirt sich die Gewinnung überwiegend auf die Gruben von Almadén, in Oesterreich auf Idria, in Italien auf die Provinz Toscana, und in den Ver. Staaten auf Kalifornien, wo die Grube New Almadén alle anderen überragt.

Ueber die Gesammtproduktion von Almadén giebt Kuss folgende Mittheilungen:

1564—1700	17863,7 ts
1700—1800	42149,5 „
1800—1875	60166,4 „
	120179,6 ts

Idria erzeugte bereits 1525 134 ts Quecksilber und 22,4 ts Zinnober; es producirte in den Jahren 1780 bis 1800 9433,6 ts und 1800 bis 1875 15110 ts Quecksilber. Der Durchnittsgehalt der dort verarbeiteten Erze betrug im achtzehnten Jahrhundert 14 Proc., von da bis in die vierziger Jahre dieses Jahrhunderts 7 Proc., dann 2 bis 1,5 Proc. und ist gegenwärtig auf 0,75 Proc. gesunken.

Kalifornien greift erst seit 1850 in die Quecksilberproduktion mit ein. Es betrug die Gesammtproduktion in dem Zeitraume von 1850 bis 1889 für

Almadén	Kalifornien	New Almadén	Idria
44561 ts	52688 ts	30903 ts	11992 ts,

darnach hat Kalifornien nahezu so viel produciert wie Almadén und Idria zusammen.

Genauere Daten über die Produktion der Hauptcentren und über die Quecksilberpreise giebt die nachstehende Tabelle:

Jahr.	Produktion von Kalifornien Metr. Tonnen.	Export von Kalifornien Metr. Tonnen.	Produktion von New-Almadén (Kalifornien) Metr. Tonnen.	Produktion von Almadén (Spanien) Metr. Tonnen.	Produktion von Idria (Oesterreich) Metr. Tonnen.	Produktion von Toscana (Italien) Metr. Tonnen.	Preise in San Francisco Mark p. Kilogr. Eine Flasche = 34,7 kg Ein Dollar = 4,20 Mark		Preise in London Mark p. Kilogr. Eine Flasche = 34,7 kg Ein Pfd. Sterl. = 20,40 Mark	
							Höchst. Preis.	Niedrig. Preis.	Höchst. Preis.	Niedrig. Preis.
1850	268,0	224,3	268,0	700,5 (jährl.)	141,5	—	13,88	10,18	8,82	7,72
1851	963,9	347,4	963,9		141,2	—	9,26	6,94	8,09	7.20
1855	1145,1	873,2	1011,2		153,4	—	6,71	6,25	4,03	3,82
1859	451,1	117,9	44,9	759,4	284.3	—	9,26	6,02	4,26	4,12
1860	347,0	329,2	245,0		166.3	—	6,94	6,02	4,12	4,12
1861	1214,5	1249,0	1194,7	842,6	224.0	—	6,02	4,17	4,12	4,12
1865	1839,1	1473,7	1637,6	1057.2	169,3	—	5,55	5.55	4,60	4,63
1870	1043,7	494.1	600,5	1142.6	370,7	—	8,33	5,55	5,88	4,00
1875	1743,7	1311,7	473,6	1436,6	369,7	—	14,34	6.02	14.11	5,81
1880	1606,4	1605,4	814,2	1436,6	426,3	—	4,17	3,33	4,56	3,75
1885	1112,9	892,9	728,7	1612,5	465.8	244	3,87	3,45	—	—
1888	1153,8	685,3	624,6	1789,6	516.2	339	5.81	4,48	—	—
1889	—	—	—	—	—	385	—	—	—	—

Die Quecksilberproduktion Kaliforniens wird zum Theil in den Vereinigten Staaten — hauptsächlich zur Edelmetallgewinnung — verbraucht, zum grösseren Theil aber ausgeführt. Sie findet folgende Verwendung:

Jahr	Ganze Produktion.	Verschiffung von San Francisco.	Vorrath zum Verbrauch an der pacifischen Küste.
1885	1113 sh. ts.	893 sh. ts.	220 sh. ts.
1888	1154 „ „	685 „ „	479 „ „

Die speciellere Vertheilung der kalifornischen Ausfuhr auf verschiedene Länder stellt sich folgendermaassen:

Es wurden verschickt per Schiff von San Francisco nach

	China	Japan	Mexico	Süd-Amerika	Australien	Central-Amerika	New-York	Diverse
1883	566,7 ts	43,5	373,5	32,7	20,8	2,0	107,6	0,4
1888	130,5 „	—	165,4	—	—	24,7	80,5	2,5

Per Bahn wurden verfrachtet:

1883	170,3 ts
1888	271.8 „

Trotz der grossen eigenen Erzeugung von Quecksilber findet noch eine Einfuhr aus Europa etc. zum Gebrauch der Vereinigten Staaten v. N.A. statt. Es wurden eingeführt exclusive Präparate:

1868	0,075 sh. ts.
1870	119.6 „ „
1875	3,5 „ „
1880	58,4 „ „
1885	128,8 „ „
1888	66.4 „ „

England producirt kein Quecksilber, hat aber einen ausgedehnten Quecksilberhandel; nächst San Francisco ist London der grösste Quecksilbermarkt der Welt, wie die Ziffern der Ein- und Ausfuhr zeigen:

	Import (Flaschen)	Export (Flaschen)
1889	24 793 = 860 ts	22 279 = 749 ts
1890	21 589 = 773 ts	23 049 = 800 ts

Russland ist erst seit dem Jahre 1886 mit der Eröffnung der Minen von Nikitowa in die Quecksilberproduktion eingetreten, wo 1/3 bis 4 proc. Erz gewonnen wird. Schon nach kurzer Zeit deckte Russland seinen eigenen Bedarf und konnte exportirend auftreten, wie nachfolgende officielle Daten darthun:

	1887	1888	1889	1890
Produktion	64	165	167	229
Import	20.5	3.5	4.5	—
Export in metr. Tonnen	—	—	127.5	212.9

Die geringe Quecksilberproduktion im Deutschen Reiche hat seit den sechziger Jahren fast ganz aufgehört; es ist bezüglich seines Verbrauches lediglich auf den Import angewiesen, der sich in den letzten 20 Jahren etwa um die Hälfte gesteigert hat, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

	Produktion.	Import.	Export.	Verbrauch.
		Metrische Tonnen.		
1864	2,700	—	—	—
1865	1,587	—	—	—
1866	1,000	—	—	—
1867	0,550	—	—	—
1868	0,402	—	—	—
1869	—	—	—	—
1870	—	—	—	—
1871	0,124	—	—	—
1872	0.045	783,50	13.50	770.05
1873	—	366.50	7.00	359.50
1874	—	321.40	17.60	303,80
1875	—	314,20	21,55	292.65
1876	—	361,45	88,75	272,70
1877	0,020	391,40	11.65	379,95
1878	—	391,85	23.35	368,50
1879	—	332.00	5,40	336,60
1880	—	311.20	4.50	306.70
1881	—	396.60	4,70	391,90
1882	—	395.80	6,00	389,80
1883	—	438.60	5,80	432,80
1884	0,014	427.30	6.90	420,41
1885	—	386,60	4.40	482.20
1886	—	411.00	5.80	405,20
1887	—	523.40	5.90	517.50
1888	—	449,50	8.00	441,50
1889	—	483.00	28.90	454,10
1890	—	602,20	47.30	554,90
1891	—	516,60	61,90	454.70

Obermoschel und Landsberg in der Rheinpfalz haben um die Mitte des fünfzehnten Jahrhunderts bis zu 21 500 kg Quecksilber jährlich geliefert.

Frankreich erzeugt ebenfalls kein Quecksilber; sein Import, der sich mit dem Verbrauch annähernd decken wird, beträgt:

1880 . . .	158 ts
1885 . . .	195 „
1890 . . .	322 „

Neben Oesterreich besitzt Ungarn für sich eine mässige Quecksilberproduktion. Die Export- und Importziffern sind für beide Länder gemeinsam angegeben:

	Quecksilberproduktion für Oesterreich	Quecksilberproduktion für Ungarn	Einfuhr an Quecksilber für Oesterreich-Ungarn	Ausfuhr an Quecksilber für Oesterreich-Ungarn
1877 . .	—	27,9	—	—
1880 . .	369,1	18,1	87,6	332,9
1885 . .	486,9	5,7	26,4	520,7
1886 . .	541,3	7,1	7,9	501,6
1887 . .	532,2	9,6	7,2	622,2
1888 . .	541,1	10,4	20,7	539,9
1889 . .	566,6	10,5	20,3	517,9
1890 . .	541,7	8,1	42,0	553,8

Italien und Spanien exportiren ebenfalls den grössten Theil ihres Quecksilbers; viel davon wird in London verkauft.

In Serbien ist bei Avala ein altes Quecksilbervorkommen neuerdings in Ausbeute genommen worden.

Mexiko, Cuba, Queensland, Peru, China, Japan, Borneo erzeugen ebenfalls geringe Mengen Quecksilber, ohne indessen etwas zu exportiren. Von den ersteren Ländern erwartet man weitere Fortschritte in der Produktion. Die Ausbeute in Borneo betrug 1888 1559 Flaschen (5380 kg).

Verwendung des Quecksilbers. Bei weitem die grösste Menge des Quecksilbers findet Verwendung bei der Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation (vrgl. Seite 510 bis 529 und 551 bis 572). Bei den wissenschaftlichen Arbeiten des Physikers und Chemikers ist das Metall geradezu unentbehrlich geworden und dient bei der Herstellung mannigfacher Apparate für den Gebrauch der Wissenschaft und Technik, wie Barometer, Thermometer, Manometer u. s. w. Die Verwendung des Quecksilbers in der Daguerreotypie gehört der Vergangenheit an. Ein Theil des gewonnenen Quecksilbers wird auf künstlichen Zinnober verarbeitet, der als Farbe Verwendung findet. Ferner wird das Metall bei der Feuervergoldung gebraucht, sowie zur Herstellung chemischer und medicinischer Präparate. Die Einführung des Knallquecksilbers als Zündmasse der Zündhütchen hat eine gänzliche Umgestaltung der Feuergewehre bewirkt. Wichtig ist endlich die Anwendung verschiedener Quecksilberamalgame (vrgl. Legirungen) z. B. der Verbindung mit Zinn zum Belegen der Spiegel.

Zink.

Geschichtliches. Die Legirung des Kupfers mit Zink, das Messing, war schon früh im Alterthum im Gebrauch, ohne dass damals oder während des Mittelalters die Natur desselben erkannt worden wäre. Aristoteles berichtet im vierten Jahrhundert v. Chr. Geb. von dem mossinöcischen Erz, dem *ὀρείχαλκος* der Griechen, welches seine glänzend gelbe Farbe nicht der Legirung mit Zinn verdanke, sondern von den am schwarzen Meere wohnenden Mossinöciern durch Zusammenschmelzen einer dort vorkommenden Erde mit dem rothen Kupfer erhalten werde. Strabo nennt dasselbe „oreichalcum", Plinius d. Aelt. „aurichalcum". Während der römischen Kaiserzeit tritt in den Legirungen des Kupfers, die alle unter der Bezeichnung „aes" zusammengefasst wurden, Zink häufig als integrirender Bestandtheil auf. Die betreffende Erde wird „cadmīa" (*καδμεία*) genannt, und darunter bald Galmei, bald zinkischer Ofenbruch verstanden. Man stellte sich vor, dass beim Zusammenschmelzen von Kupfer mit Galmei nur ein Gelbwerden des ersteren stattfinde, ohne an eine Legirung zu denken. In derselben Anschauung verharrte das alchimistische Zeitalter. Selbst Agricola, der im sechzehnten Jahrhundert schreibt, zur Messingbereitung eigne sich sowohl „cadmia fossilis", wie „cadmia fornacum", scheint die Natur des Metalles noch nicht gekannt zu haben. Basilius Valentinus gebraucht (15. Jahrh.) zwar das Wort Zink, bezeichnet damit aber ein Mineral. Theophrastus Paracelsus ist der erste, der das Zink zu Anfang des sechzehnten Jahrhunderts bestimmt als eigenthümliches Metall beschreibt. Die Anschauungen über die Natur des Messings fangen erst mit Beginn des achtzehnten Jahrhunderts an sich zu klären. Henkel erwähnt 1721, dass man Zink aus dem Galmei mittelst Phlogiston gewinnen könne, ohne die Methode indessen näher anzugeben. Der schwedische Bergrath A. v. Schwab stellte 1742 und unabhängig von ihm Marggraf 1746 durch Reduktion des Galmeis und Destillation aus geschlossenen Gefässen Zink her.

Am Harz wurde um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts der früher auf die Halde geworfene zinkische Ofenbruch zur Messingbereitung und zur Herstellung von Zinkvitriol (weisser Vitriol, Gallitzenstein) verwandt; auch scheint zu Gosslar nach den Notizen von Löhneys 1617 schon etwas Zink gewonnen zu sein. Verschiedene Umstände machen es wahrscheinlich, dass metallisches Zink früher als in Europa in Ostindien und China im Gebrauch war, von wo es durch die Portugiesen importirt wurde. Ein Schotte soll in letzterem Lande die Zinkgewinnung kennen gelernt und in England eingeführt haben. Um das Jahr 1743 wurde nach Watson von John Champion zu Bristol die erste Zinkhütte errichtet. 1758 erhielt derselbe ein Patent zur Gewinnung von Zink und Messing aus Blende (black jack, mock jack oder brazill), welche aufbereitet, gewaschen, geröstet und alsdann wie Galmei verarbeitet werden sollte. Die Destillation des Zinks auf diesem Werke erfolgte nach unten (per descensum), wie noch jetzt in England.

Die Galmeigruben von Altenberg (Vieille-Montagne) sind schon seit 1425 ausgebeutet worden und haben Rohmaterial für die Messingfabriken zu Stolberg bei Aachen geliefert. Zu Anfang dieses Jahrhunderts begann dort die Zinkgewinnung, nachdem 1805 dem Chemiker Abbé Dony aus Lüttich die Konstruktion geeigneter Destilliröfen mit Röhren und Vorlagen — wie sie in den Grundzügen

noch jetzt in Belgien bestehen — gelungen war. 1837 erfolgte die Begründung der grossen „Société de la Vieille-Montagne".

Dillinger destillirte 1799 zu Döllach im Möllthale (Kärnthen) Zink und gleichzeitig erfolgte die Entdeckung der schlesischen Galmeilager bei Tarnowitz in Schlesien, wo Ruhberg zu Wessola die von ihm erfundenen Muffelöfen erbaute. Von der Mitte dieses Jahrhunderts an findet ein rascher Aufschwung in der Zinkindustrie statt; seit dieser Zeit hat die Zinkgewinnung in Westfalen, Schweden, Sardinien, Südfrankreich, Spanien und Nordamerika Platz gegriffen. Dort erbaute ein Deutscher, Georgi, in den fünfziger Jahren die erste Zinkhütte in Wiskonsin.

Die Entdeckung der Walzbarkeit des neuen, spröden Metalls bei einer Erwärmung auf 100 bis 150° C. durch Hobson und Sylvester in Sheffield 1805 trug wesentlich zu seiner Einbürgerung bei. In Folge des vom „Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses" 1826 ausgesetzten Preises für Auffindung einer Massenanwendung des Zinks zeigte Krieger 1833 die Verwendbarkeit des Metalls zu Hohlguss aller Art.

Die neueren Erfindungen im Bereiche der Zinkgewinnung betreffen Verbesserungen der Einrichtungen an Röst- und Destilliröfen, um den Aufwand an Brennstoffen zu beschränken, was hauptsächlich durch Einführung der Gasfeuerung erreicht worden ist.

Eigenschaften. Zink (Zn, A.G. 65) hat eine weisse in's Blaugraue gehende Farbe mit starkem Metallglanz auf dem frischen Bruche, der je nach der Giesstemperatur grossblätterig (bei Rothglut) oder feinkörnig (wenig über den Schmelzpunkt erhitzt) ausfällt. Es krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, gehört aber wahrscheinlich zu den dimorphen Metallen, da es in Legirungen, selbst wenn es überwiegt, reguläre Krystalle bildet. Das Zink, obwohl etwas härter wie Zinn, ist doch noch so weich, dass es die Feile verschmiert. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink spröde, doch nicht so sehr wie Antimon und Wismuth; vielmehr lässt sich ganz reines unter dem Hammer etwas dehnen. Bei einer Erwärmung auf 100 bis 150° wird es aber geschmeidig und lässt sich zu dünnen Blechen walzen oder zu Draht ziehen. Bei dieser Bearbeitung nimmt es an Härte zu, namentlich wenn es eisenhaltig ist, erlangt aber durch gelindes Erwärmen seine ursprüngliche Weichheit wieder. Zu beachten ist, dass diese vortheilhaften Eigenschaften vorwiegend dem feinkörnigen also nicht in überhitztem Zustande gegossenen Metall zukommen; auch seine chemische Widerstandsfähigkeit hängt in gleicher Weise von der molekularen Struktur ab. Bei einer Erwärmung auf 200° C. wird das Zink so spröde, dass es sich wie Antimon und Wismuth pulvern lässt. Der Schmelzpunkt des Zinks liegt nach Daniell bei 412, nach Person bei 434° C. Bei heller Rothglut lässt es sich aus geschlossenen Gefässen destilliren. Deville und Troost geben seinen Siedepunkt zu 1040° C. an. Beim Erstarren zeigt das Metall eine starke Kontraktion. Das specifische Gewicht des gegossenen Zinks wechselt zwischen 7,171 bis 7,201, je nachdem es rothglühend oder wenig überhitzt gegossen und langsam oder schnell abgekühlt wurde. Das Volumgewicht des arsenfreien umdestillirten Zinks fand Matthyssen zu 7,148; durch Walzen kann es bis zu 7,3 verdichtet werden. Die absolute Festigkeit des gegossenen Zinks ist gering und beträgt höchstens 2 kg auf den Quadratmillimeter; bei Blech (und Draht) steigt sie nach Martens bis zu 19 kg. Die rückwirkende Festigkeit des Metalls ist bedeutend grösser. Das Zink hat einen schönen Klang.

In trockener Luft oder in luftfreiem Wasser bleibt das Zink unverändert blank, in feuchter Luft verliert es rasch seinen Glanz und überzieht sich mit einer dichten Haut von wasserhaltigem basisch kohlensaurem Zinkoxyd, welche sehr fest haftend, das Metall vor weiterer Einwirkung schützt und von Wasser nur wenig angegriffen wird. In der Glühhitze zersetzt Zink Wasser und an der Luft bedeckt es sich mit einer grauen Haut, welche wohl für ein Suboxyd gehalten worden ist, aber wahrscheinlicher aus einer Mischung von Zinkoxyd mit fein zertheiltem Metall besteht. Bei 500° C. etwa entzündet sich das Zink und verbrennt mit hell leuchtender, blau- bis grünweisser Flamme zu sehr feinen, leichten, weissen Flocken von Zinkoxyd (lana philosophica). Dieses Zinkoxyd ist amorph, bei gewöhnlicher Temperatur rein weiss, in der Glühhitze schön gelb. Nach Untersuchungen von Stahlschmidt ist es in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas leichter flüchtig (schon bei mittlerer Rothglut) als in Luft, wo es erst bei Silberschmelzhitze zu sublimiren beginnt. Natürlicher Galmei ist schwerer flüchtig als künstlich erzeugtes oder durch Röstung aus Blende hergestelltes Zinkoxyd. Als Ofenbruch findet es sich oft in schönen hexagonalen Prismen. Zinkoxyd ist unlös-

lich in Wasser, aber löslich in Ammoniak und Aetzalkalien. Es wird in starker Rothglut durch Kohle oder Kohlenoxydgas zu Metall reducirt, während umgekehrt Kohlensäure bei wenig niedrigerer Temperatur das Metall wieder oxydirt. $ZnO + CO = Zn + CO_2$; $Zn + CO_2 = ZnO + CO$. Bei der Reduktion durch Wasserstoff tritt dasselbe Spiel der Reaktionen ein. Unreines Zink (Handelszink) wird von verdünnter Salz- und Schwefelsäure um so leichter unter Wasserstoffentwicklung gelöst, je langsamer das geschmolzene abgekühlt war. Ganz reines Zink (auch rasch abgekühltes) wird in Glasgefässen nur langsam angegriffen. Durch Berührung mit einem anderen Metalle (Platin, Kupfer) wird die Lösung befördert, Quecksilber bildet an der Oberfläche Amalgam und hebt die Gasentwicklung fast auf. Wässerige Alkalien lösen das Zink ebenfalls (besonders leicht bei Gegenwart von Platin oder Eisen) unter Wasserstoffentwicklung. Zink als stark elektropositives Metall fällt die meisten anderen Schwermetalle aus ihren Lösungen. Andere weniger elektropositive Metalle schützt es durch seine Berührung vor Oxydation, von welcher Eigenschaft vielfach Gebrauch gemacht wird (galvanisirter Eisendraht).

Schwefel verbindet sich in der Hitze mit Zink und Zinkoxyd; mit letzterem derart, dass schwefelige Säure entwickelt wird. Das weisse, durch Schwefelwasserstoff aus neutralen oder schwach sauren Lösungen gefällte Schwefelzink ist amorph, unschmelzbar, wird aber bei starkem Erhitzen krystallinisch. Beim Erhitzen von feinzertheiltem Schwefelzink bei Luftzutritt entsteht bei mässiger Rothglut Zinkoxyd und Zinkvitriol; bei starker Rothglut verliert letzterer die Schwefelsäure, welche sich grösstenteils in schwefelige Säure und Sauerstoff zersetzt. In der Weissglut findet zwischen Schwefelzink und Zinkoxyd gegenseitige Umsetzung statt: $ZnS + 2ZnO = Zn_3 + SO_2$. Schwefelzink wird auch durch Kohle, Wasserdampf und Eisen (durch letzteres auch Zinkoxyd) in hoher Temperatur zerlegt.

Mit Chlor, Phosphor und Arsen verbindet sich das Zink in der Hitze leicht; die Aufnahme von Kohlenstoff ist jedoch nicht sicher erwiesen; jedenfalls ist dieselbe keine bedeutende.

Erze und Vorkommen. Die zinkhaltigen Mineralien sind nicht zahlreich und unter diesen hat nur die am häufigsten vorkommende Schwefelverbindung die Zinkblende und der Galmei (Zinkcarbonat und Zinksilikat) für die hüttenmännische Gewinnung Bedeutung. Die Zinkblende findet sich vorwiegend in älteren Gebirgsformationen. Imprägnationen im Gneis sind häufig und bei Ammeberg am Wettersee (in Schweden) kommen mächtige Lager in diesem Urgestein vor. Im Oberwallis findet sich Zinkblende im körnigen Dolomit. Besonders reich ist die carbonische Formation an Zinkblende. Auf dem Oberharz bestehen die Gangausfüllungen aus Gangthonschiefer mit Imprägnationen und erzführenden Trümmern durchsetzt, welche im Wesentlichen Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Fahlerz, Brauneisenstein, Braunspath, Kalkspath, Quarz und Schwerspath enthalten. Bei Aachen greifen Zinkblende- und Bleiglanzlagerstätten bis in's Devon zurück und bilden mit Eisenkies, Kalkspath und Quarz Gänge und Kontaktlager, Nester und Imprägnationen. Am Ausgehenden hat dort die Umwandlung in Galmei, Weissbleierz, Brauneisenstein u. s. w. stattgefunden. Sehr reich an Zinkerz ist die subcarbonische Formation in England besonders in Derbyshire, Northumberland und zu Alston Moor in Cumberland, ferner im Westen von Nordamerika in den Staaten Missouri und Illinois. Die Bleiglanz- und Galmeilagerstätten (in Verbindung mit Brauneisenerz) von Tarnowitz und Beuthen in Oberschlesien gehören der Muschelkalkformation der Trias an. Sie sind zumeist an Dolomite gebunden, welche in einer flachen Mulde des Sohlenkalkes lagern. In der unteren Zone findet sich reiner weisser, in der oberen eisenschüssiger rother Galmei; auch dichte Zinkblende kommt vor. Zu Wiesloch in Baden bildet der Galmei Ausfüllungen von Klüften im unteren Muschelkalk.

Die einzelnen Zinkerze charakterisiren sich folgendermassen:

Zinkblende, ZnS mit 67 Proc. Zink und 33 Proc. Schwefel, krystallisirt regulär und ist im reinen Zustande farblos, weiss oder grün, gelb und roth gefärbt. Durch Beimengungen anderer Schwefelmetalle (Schwefeleisen, Schwefelcadmium etc.) nimmt sie eine braune bis schwarze Farbe an. Sie findet sich häufig derb, körnig, selten stänglig oder feinfaserig, und dann gelegentlich in nierenförmiger oder traubiger Ausbildung (Schalenblende).

Zinkspath (edler Galmei) $ZnCO_3$ mit 64,8 Proc. Zink, rhomboëdrisch krystallisirend, gewöhnlich nierenförmig, traubig, schalig, aber auch derb, feinkörnig bis dicht. Der Zinkspath ist weiss, oft grau, gelbbraun und mit viel Eisen (in Eisenerz übergehend) roth gefärbt. — Die Zinkblüthe ($ZnCO_3 \cdot 2H_2ZnO_2$) ist ein

wasserhaltiges basisches Zinkcarbonat und kommt in grösseren Mengen zu Bleiberg und Raibl in Kärnthen, in der Provinz Santander in Spanien, Sardinien und Pennsylvanien vor.

Kieselzink, $Zn_2SiO_4 + H_2O$ mit 67,5 Proc. Zinkoxyd, krystallisirt rhombisch und kommt meist in traubigen, nierenförmigen Gebilden oder in faserigen, dichten und erdigen Varietäten, meist mit Zinkspath zusammen, vor und ist ähnlich wie dieser gefärbt. — Willemit ist wasserfreies Kieselzink, welches sich am Altenberge bei Moresnet (unfern Aachen) mit dem wasserhaltigen zusammen findet und in grösseren Mengen in Nordamerika vorkommt.

Rothzinkerz (Zinkit), ZnO mit 80 Proc. Zink, durch Eisen- oder Manganoxyd roth gefärbt, krystallisirt hexagonal und kommt mit Franklinit (Zn, Fe, Mn)O + $(Fe_2, Mn_2)O_3$ zu New-Jersey vor.

Ausser diesen eigentlichen Zinkerzen werden noch zinkische Hüttenprodukte auf Zink verarbeitet. Beim Verschmelzen zinkhaltiger Erze bildet sich der sogenannte Gichtschwamm an der Gicht der Eisenhochöfen und der Ofengalmei in Blei- und Kupferschmelzöfen; auch der Flugstaub dieser Oefen ist reich an Zinkoxyd. Vielfach sind die Zinkerze den Eisenerzen, Blei- und Kupfererzen nur mechanisch beigemengt; manche Fahlerze dagegen sind zinkhaltig und Spatheisenstein führt fast immer Zinkcarbonat.

Zinkproben. Gegenwärtig sind nur noch nasse Proben im Gebrauche, da die trockenen Proben zu wenig genaue Resultate liefern. Als trockene Probe wurde früher eine der Zinkgewinnung im Grossen nachgebildete Destillationsprobe ausgeführt, wobei die Menge des Zinks indirekt aus dem Gewichtsverlust des Destillationsgutes (Plattner) oder direkt durch Wägung des erhaltenen Zinks und Zinkstaubes ermittelt wurde. Diese Probe lehrte nicht den wirklichen Gehalt des Erzes an Zink, sondern annähernd die ausbringbare Menge desselben kennen.

1. Zinkproben auf nassem Wege. Die Bestimmung des Zinks ist mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft und die Resultate sind meist nicht sehr genau. Es sind eine grosse Menge volumetrischer und gewichtsanalytischer Proben angegeben worden, von denen sich nur wenige in die Praxis Eingang verschafft haben. Die bei weitem gebräuchlichste ist die

a. Schaffner'sche Probe. Diese Methode beruht auf der Ausfällung des Zinks aus ammonikalischer Lösung durch Schwefelnatriumlösung von bestimmtem Wirkungswerthe, und Erkennen des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe. Von den vielen in Vorschlag gebrachten Indikatoren haben nur wenige Verwendung gefunden.

Je nach dem Gehalt des Probegutes löst man 0.5 bis 2 g davon durch Digestion mit Königswasser, dampft den Ueberschuss an Säure möglichst ab, setzt etwas Wasser hinzu, übersättigt mit Ammoniak und filtrirt, bis Schwefelammonium in dem ammoniakalischen Waschwasser keine Färbung mehr zeigt. Nach dem Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen wird die ganze Lösung oder ein aliquoter Theil derselben mit Schwefelnatriumlösung titrirt.

Zur Titrestellung der Schwefelnatriumlösung wird eine ammoniakalische Zinklösung mit bekanntem Gehalt benutzt und dabei dieselbe Verdünnung und derselbe Indikator wie bei der Titration der Erzlösung selbst angewandt.

Zum Erkennen des Reaktionsendes setzt Schaffner etwas Eisenchlorid zu, dessen voluminöser rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat bei überschüssigem Schwefelnatrium in der Lösung sich durch Grau in Schwarz verfärbt. Dieser Indikator und alle seine späteren Modifikationen sind verlassen, weil sie, zu abhängig von den äusseren Verhältnissen, das Reaktionsende wenig scharf markiren. Besser lässt sich die Endreaktion mittels einer Tupfprobe auf Filtrirpapier erkennen, welches mit Bleiacetat getränkt und dann mit Ammoniumcarbonat behandelt ist. Der geringste Ueberschuss von Schwefelnatrium in der Probeflüssigkeit erzeugt auf dem Bleipapier sofort einen braunen Fleck von Schwefelblei. Etwa in dem Tropfen suspendirtes Schwefelzink zersetzt sich mit dem Bleioxyd und giebt nach einiger Zeit auch eine braune Färbung. Bei einiger Uebung ist die eigentliche Endreaktion gut zu erkennen; doch hilft man sich auch durch Auflegen eines Fliesspapiers, durch welches der Tropfen filtrirt und das Schwefelzink zurückgehalten wird.

Ausser dem Bleipapier werden Nickelchlorürlösung oder mit Nitroprussidnatrium, Kobaltchlorür, Thalliumchlorür getränktes Papier als Indikatoren angewandt.

Das bei der Uebersättigung mit Ammoniak niedergeschlagene Eisenhydroxyd hält etwas Zink zurück, so dass es bei grösserem Eisengehalt der Erze nochmals

gelöst und mit Ammoniak gefällt werden muss. Sämmtliche fremde Metalle, welche in Ammoniak löslich sind und durch Schwefelnatrium als Sulfide ausfallen, als da sind: Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer, Kadmium, Arsensäure müssen vorher beseitigt werden. Blei wird beim Lösen des Erzes durch Schwefelsäure oder zugleich mit Kadmium, Kupfer. Arsen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Nickel und Kobalt lassen sich durch Aetzkali und Mangan am besten aus der ammoniakalischen Lösung durch Natriumphosphat abscheiden.

b. Titration mit Ferrocyankalium und Ferridcyankalium. Die erste von Galletti angegebene Probe gründet sich darauf, dass Ferrocyankalium einen in salz- oder essigsaurer Lösung unlöslichen Niederschlag von Ferrocyanzink giebt. Derselbe besitzt allerdings keine konstante Zusammensetzung, weshalb stets unter gleichen Verhältnissen gearbeitet werden muss. Die Probe ist nach der von Fahlberg angegebenen Modifikation in Ausübung. Die wie vorher erhaltene ammoniakalische Probelösung wird stark mit Salzsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium titrirt. Gegen Ende wird die Flüssigkeit milchig trübe. Als Indikator benützt Fahlberg eine Uransalzlösung, welche mit einem Tropfen der Probelösung auf Porcellan zusammengebracht, bei Ueberschuss von Ferrocyankalium eine braune Färbung annimmt. Eine andere scharfe Endreaktion giebt Eisenchloridlösung, ebenfalls durch eine Tüpfelprobe. Beide Tropfen setzt man auf Filtrirpapier neben einander, worauf sich bei einem Ueberschuss des Reaktivs eine Blaufärbung an den zusammenfliessenden Rändern zeigt. Bei der Titration mit Ferridcyankalium nach Kiefer, welche in salpetersaurer Zinklösung vorgenommen wird, giebt Eisenoxydulsalz eine ähnliche Endreaktion. Die Ferrocyankaliumlösung hat als Titreflüssigkeit den Vorzug gegenüber der Schwefelnatriumlösung sich nicht zu verändern; auch die Ferridcyankaliumlösung kann durch Zusatz von einem Viertel Weingeist haltbar gemacht werden.

c. Zinkbestimmung nach Schwarz. Bei dieser volumetrischen Probe wird das durch Schwefelnatrium gefällte und abfiltrirte Zinksulfid mit Eisenchlorid und etwas Salzsäure im Sinne der Gleichung:

$$ZnS + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + ZnCl_2 + S$$

in einer Stöpselflasche vorsichtig zersetzt, nach dem Verdünnen Schwefelsäure und event. Mangansulfat zugesetzt und das Eisenchlorür mittelst Chamäleonlösung oder doppeltchromsaurem Kali, deren Wirkungswerth gegen Eisen ermittelt ist, titrimetrisch bestimmt.

2. Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks. Eine solche ist von Hampe (Ztschr. f. B., H.- u. Salw. Bd. 25, 266) angegeben: sie giebt exakte Resultate, während die titrimetrischen Proben den Zinkgehalt höchstens auf 0,5 Proc. genau liefern. Zur Lösung der Substanz dient nur Salpetersäure, um die Bildung von flüchtigem Chlorzink zu vermeiden. Nachdem durch mehrfach wiederholte Fällung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak die fremden Metalle beseitigt sind, wird die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, stark verdünnt (mindestens auf 2 l) das Zink durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und als solches im Rose'schen Tiegel gewogen.

3. Die elektrolytische Bestimmung des Zinks. Das Zink lässt sich elektrolytisch gut als bläulich weisses Metall aus einer Cyankaliumlösung (nach Beilstein und Jawein) abscheiden oder aus einer Lösung, welche keine Nitrate enthält und mit einem organischen Salze und eventuell einer schwächeren organischen Säure versetzt ist: Ammoniumoxalat (nach Classen), Natriumacetat und Citronensäure (nach Parodi und Mascazzini) u. s. w. Um das Zink in Erzen auf diese Weise zu bestimmen (z. B. nach dem Verfahren von Millot (Chem. Ztg. 1882, 410), müssen die übrigen Metalle, welche sich aus der Lösung mit dem Zink elektrolytisch ausscheiden, vorher beseitigt werden. Diese Methoden haben indessen in der Praxis noch keinen Eingang gefunden.

Bezüglich der Methoden zur Untersuchung des Zinks und des Zinkstaubs muss auf die einschlägige Literatur verwiesen werden: Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 11, 105; Bd. 19, 50; Chem. Ztg. 1885, 1560; Americ. chem. Journ. 1885, 52.

Die Gewinnung des Zinks.

Allgemeines. Die Gewinnung des Zinks erfolgt nur auf trockenem Wege durch einen Reduktions- und Destillationsprocess. Im letzten Jahrzehnt schien es als ob die Elektrolyse berufen

sei, eine grosse Rolle in der Zinkindustrie zu spielen; auch sind die dahin gehenden Bestrebungen noch keineswegs aufgegeben. Indessen hat bis jetzt keine der (im grossen) versuchten Methoden sich in der Praxis einbürgern können (vrgl. Elektrolyse in der Einleitung).

Der Process erfordert reine Erze, weshalb die grössere Menge derselben heutzutage fast überall einer mechanischen Aufbereitung unterworfen wird. Früher verhüttete man von Galmei nur Stückerze, während alle erdigen und gemischten Partien, sowie Kieselzinkerze — die Hälfte des Förderquantums — auf die Halde gestürzt wurden. Aehnlich verfuhr man mit der Blende, indem man alle arme und bleiglanzhaltige beseitigte. Eine Anreicherung durch Auslaugung armer oxydischer Zinkerze und Zinkabfälle mittelst Säuren, Chlorcalcium, Ammoniak etc. und Fällung von basischem Zinkoxyd aus den Lösungen durch Kalkmilch oder Zersetzung des Zinksulfats hat sich nicht bewährt. Eine derartige Gewinnung von Rohmaterial für die Zinkdestillation findet nur als Nebenprodukt statt, wenn es sich um die Gewinnung von Silber und Kupfer aus den Erzen auf nassem Wege handelt (vrgl. Seite 539).

Von den Zinkerzen bedarf der Galmei zur Verarbeitung einer Vorbereitung durch Brennen zur Austreibung von Kohlensäure und Wasser, und die Zinkblende einer sorgfältigen Röstung zur Beseitigung des Schwefels. Das so gewonnene Zinkoxyd (einschliesslich des Kieselgalmeis) wird in zerkleinertem Zustande, mit Kohle und erforderlichen Falles mit Zuschlägen zur Verschlackung der Beimengungen gemischt, in geschlossenen Gefässen bis zur beginnenden Weissglut erhitzt. Da die Reduktionstemperatur des Zinkoxyds höher als der Schmelzpunkt des Metalles liegt und die Reduktion erst weit über demselben vollständig ist, entweicht das Zink dampfförmig und wird in Vorlagen kondensirt. Bei diesem Process treten eigenthümliche Schwierigkeiten auf, welche mehr wie bei den meisten anderen Metallen das Ausbringen beeinflussen und die Herstellungskosten des Zinks vertheuern. Zunächst ist ein bedeutender Aufwand an bestem feuerfestem Material für die Destillationsgefässe (Röhren, Muffeln, Tiegel) und an Brennmaterial zur Erhitzung derselben unvermeidlich; sodann tritt die grosse Neigung der Zinkdämpfe hinzu, sich nicht allein in einer Atmosphäre von Sauerstoff, sondern auch von Kohlensäure zu oxydiren. Die Reduktion des Zinkoxyds erfolgt theils direkt durch Kohle, theils durch Kohlenoxydgas. Durch die Reaktion zwischen der Kohle und dem mit ihr in Berührung befindlichen Erze, sowie der anfänglich in den Gefässen enthaltenen Luft entsteht Kohlenoxydgas ($ZnO + C = Zn + CO$; $C + O = CO$), welches das poröse Erz durchdringt und Kohlensäure bildet ($ZnO + CO = Zn + CO_2$). Diese findet Gelegenheit, sich mit der glühenden Kohle theilweise zu Kohlenoxydgas zu reduciren ($CO_2 + C = 2CO$). Mit den Reduktionsgasen gemischt, treten die Zinkdämpfe in die Vorlagen, wo sie sich anfangs in feinvertheilter Form als Zinkstaub (poussière), einem Gemenge von Zink und Zinkoxyd, später zu flüssigem Zink kondensiren. In dem anfangs gebildeten Zinkstaub finden sich auch die leichtflüchtigen Metalle, besonders Cadmium, dann Arsen, Antimon, Blei angesammelt. Im Beginne der Destillation findet naturgemäss die Bil-

dung von Zinkstaub am reichlichsten statt, so lange die Zinkdämpfe durch die in der Retorte enthaltene Luft und die Reduktionsgase verdünnt sind, und die Vorlage den Schmelzpunkt des Zinks noch nicht erreicht hat. Die Bildung von Zinkoxyd hört während der ganzen Dauer der Destillation nicht völlig auf, wozu verschiedene Umstände mitwirken können. Bekanntlich kann das dampfförmige Zink wenig unter der Reduktionstemperatur (helle Rothglut) durch Kohlensäure oxydirt werden ($Zn + CO_2 = ZnO + CO$), welche immer einen gewissen Bestandtheil der Reduktionsgase bildet. Es hängt offenbar von ihrem Mengenverhältniss zum Kohlenoxydgas, von der Temperatur und der Dauer der Einwirkung ab, ob mehr oder weniger Zinkoxyd gebildet wird. Da die Kohlensäure bei den in der Muffel herrschenden Temperaturen sich bereits in Kohlenoxyd und freien Sauerstoff dissociirt, muss auch diese Möglichkeit einer Oxydation von dampfförmigem Zink berücksichtigt werden, und endlich die Verdampfung von Zinkoxyd, von dem ein Theil in der vorwiegend aus Kohlenoxydgas bestehenden Atmosphäre der Reduktion entgehen kann. Selbstverständlich machen sich diese Uebelstände in hervorragendem Maasse geltend, wenn eine Muffel defekt ist und mit den eindringenden Feuergasen Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf von aussen in dieselbe gelangen. Erfahrungsmässig weiss man, dass um so mehr Zinkoxyd gebildet wird, je langsamer die Destillation verläuft, und je langsamer die hocherhitzten Gase abgekühlt werden. Die Arbeit ist demnach so zu leiten, dass die Temperatur in den Oefen rasch bis zur beginnenden Weissglut gesteigert und darin erhalten wird, damit die Gase und Zinkdämpfe schnell und gleichmässig der Muffel entströmen.

Nicht alles Zink gelangt in der Vorlage zur Kondensation; etwas tritt immer in den Gasen durch die enge Oeffnung der an die Vorlage angesetzten Allonge, und selbst wenn dieser noch ein Rohr vorgelegt wird, ist am Ende desselben die Kohlenoxydgasflamme meist von verbrennendem Zink gefärbt. Die Temperatur der Vorlage muss deshalb, um der Bildung von staubförmigem Zink vorzubeugen, zwar den Schmelzpunkt des Zinks erreichen, darf denselben aber nicht sehr überschreiten, damit die metallischen Dämpfe möglichst vollständig verdichtet werden. Eine andere Verlustquelle liegt in einer gewissen Porösität der Muffeln, besonders der aus kieselsäurereichem Thon hergestellten, welche ein Entweichen der Zinkdämpfe in das Feuer zur Folge hat. G a t e l l i e r (D. **158**, 157) hat diesen Verlust durch Versehen der Muffeln mit einer äusseren Glasur — die sich übrigens mit der Zeit von selbst bildet — vermeiden wollen, und in Belgien hat man Oefen mit Kondensationskammern versucht (B. H. Z. **1862**, 71), in welchen sowohl die Zinkdämpfe aus den Gasen der Destillirgefässe, wie aus denen der (mit Ober- und Unterwind versehenen) Destilliröfen gewonnen werden sollten.

Ausser den bereits erwähnten Verlusten entzieht sich ein Theil des Zinkoxyds der Reduktion und bleibt in den Rückständen, so dass bei Verhüttung von Galmei der Gesammtverlust auf ein Drittel vom ursprünglichen Gehalt des Erzes steigen kann, und bei Blende meist noch etwas höher ausfällt, weil das Zinksulfuret nicht voll-

ständig abgeröstet werden kann. Orgler meint (W. J. 1890, 415) durch Gattiren von gerösteter Blende und Galmei (mit disponiblem Kalk) dem letzterwähnten Verlust zu entgehen: $ZnS + CaO = ZnO + CaS$, sowie eine vollständige Abröstung der Blende überflüssig zu machen (vrgl. Minor, D.R.P. 56307).

Die Methoden, nach denen Zink gewonnen wird, unterscheiden sich nicht principiell in der Ausführung, sondern im Wesentlichen nur in der Art der zur Verwendung gelangenden Destillationsgefässe und damit zusammenhängend, der Anordnung der Oefen. Man unterscheidet: 1. Belgische Oefen mit übereinanderliegenden Reihen geneigter Röhren und einer Reduktionsdauer von ungefähr 12 Stunden; 2. Schlesische Oefen, ursprünglich mit einer Reihe von Muffeln; Reduktionsdauer gegen 24 Stunden; 3. Englische Oefen mit Tiegeln. Bei letzteren halten zwar die Gefässe am längsten, der Brennmaterialverbrauch ist aber sehr gross und die Anwendung dieser Methode deshalb nur noch eine ganz beschränkte.

Das alte Kärnthner Verfahren mit stehenden Röhren ist längst ausser Betrieb, doch haben Binon und Grand fils diese Methode neuerdings für kontinuirlichen Betrieb eingerichtet (Oestr. Z. 1881, 325), wobei aus bleihaltigen Erzen auch das Blei nebenher gewonnen werden kann.

Die ursprüngliche Verschiedenheit der beiden Hauptsysteme war bedingt durch Verschiedenartigkeit des Thons für die Destillationsgefässe, des Heizmaterials und die Reichhaltigkeit der Erze. In Schlesien sind Muffeln in Gebrauch, weil diese grösseren, dickwandigeren Gefässe auch aus geringerem Thon haltbar sind und sich für kurzflammige Kohlen besser eignen. Ferner können in Muffeln auch ärmere, grobkörnige Erze — mit 20 Proc. Zinkgehalt und darunter — noch mit Vortheil verarbeitet werden, während sich in den belgischen Röhren die Gewinnung des Zinks nicht mehr lohnt, wenn der Metallgehalt der Erze unter 40 Proc. sinkt. In Belgien, der Rheinprovinz und England steht ein langflammiges Brennmaterial und vorzügliche feuerfeste Thone zur Verfügung, welche beiden Momente die Veranlassung waren, in den Destilliröfen dünnwandige, kleinere Röhren in mehreren Reihen über einander zu lagern. Der Kohlenaufwand ist bei Tiegeln am grössten, bei Röhren am geringsten; dagegen steht die Haltbarkeit der Destillationsgefässe im umgekehrten Verhältniss.

Nachdem in neuerer Zeit durch Einführung der Gasfeuerung die Verschiedenartigkeit des Heizmaterials fast gegenstandslos geworden ist, haben die beiden Hauptsysteme ihre Unterschiede hinsichtlich der Zahl der in einem Ofen zu vereinigenden Röhren oder Muffeln, des Kohlenverbrauchs, der Dauer der Destillation u. s. w. mehr und mehr verloren. Es hat sich ein gemischter Typus herausgebildet, der durch die Generator-Feuerung unter nennenswerther Kohlenersparnis erheblich mehr leistet. Nach Czimatis z. B. liefert heutzutage ein Ofen, der beiderseits je 3 über einander angeordnete Reihen von im Ganzen 100 Muffeln für Chargen von 45 kg (Erz und Kohle) enthält, bei einem Brennstoffaufwand von 4000 kg in 24 Stunden 1300 kg Zink.

Unter den Gasfeuerungen hat man für die Zinkdestillation den

Halbgasfeuerungen von Boëtius im Allgemeinen den Vorzug vor der Siemen'schen Regenerativfeuerung gegeben und betreibt dieselben mit Kaminzug — während bei den alten schlesischen Oefen die Flamme vielfach direkt durch das Deckengewölbe in's Freie entwich —; auf einigen Hütten auch mit Gebläseluft (Unterwind mit Körting-Apparaten, Oberwind mittelst Ventilatoren). Bezüglich der Herstellung der Röhren und der röhrenartigen Muffeln ist die Handarbeit fast überall durch die Benutzung der hydraulischen Presse verdrängt worden.

Rösten der Zinkerze. Die für die Destillation vorbereitende Röstung ist für die oxydischen Zinkerze (Galmei) sehr einfach; dagegen um so schwieriger für die geschwefelten Erze (Zinkblende).

Bei der Calcination des Galmeis handelt es sich nur darum, Wasser und Kohlensäure auszutreiben, welche sonst in den Muffeln sich stürmisch entwickeln und den Destillationsprocess mechanisch durch Herausschleudern der Beschickung und chemisch durch Oxydation des reducirten Zinks ($Zn + H_2O = ZnO + H_2$; $Zn + CO_2 = ZnO + CO$) stören würden. Der Wärmeverbrauch (bei Reduktion der Kohlensäure etwa 2400 Grammcalorien betragend) fällt ebenfalls in's Gewicht, da er durch die Heizung der Destillationsgefässe gedeckt werden muss. Die Auflockerung des Galmeis, welcher durch die Calcination ein Drittel bis ein Viertel an Gewicht verliert, erleichtert zudem die Reduktion wesentlich.

Stückförmiger Galmei wird am besten bei kontinuirlichem Betriebe in Schachtöfen in ähnlicher Weise wie Kalkstein, Spatheisenstein oder derbe Quecksilbererze gebrannt. Die Heizung erfolgt entweder von seitlich gelegenen Feuerungen aus (vrgl. Fig. 190 bis 193) oder indem der Brennstoff (magere Steinkohle, Koksklein) in abwechselnden Lagen mit dem Erz an der Gicht aufgegeben wird. Das Ausziehen des abgerösteten Materials geschieht durch Ziehöffnungen am unteren Theile des Ofens (vrgl. Fig. 7 u. 8). In Schlesien sind die Brennschächte mit den einetagigen Destilliröfen in der Art verbunden, dass die Abhitze des Destillirraumes durch den Brennraum geleitet wird, bevor sie in den Kamin entweicht (vrgl. Fig. 230).

Die Schachtöfen haben 2,20 m weitesten Durchmesser bei 5 m Höhe, und ihre Leistung beträgt 10 bis 12 ts Röstgut in 24 Stunden. Der Brennstoffaufwand beläuft sich auf 4 bis 5 Proc.

Zum Brennen erdigen Galmeis und des Erzkleins benutzt man ein- oder mehrherdige Flammöfen, welche entweder mit direkter Feuerung versehen sind, oder in denen ebenfalls die Abhitze der Destilliröfen nutzbar gemacht wird. Zweiherdige Flammöfen, sogenannte Freiberger Fortschauflungsöfen haben je nach der Korngrösse und der Natur der Erze eine tägliche Leistung von 4 bis 6,5 ts, bei einem Brennstoffverbrauch von 12 bis 18 Proc.

Bei der Calcinirung des Galmeis ist insofern Vorsicht zu beobachten, als man nicht bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure gehen darf, ohne durch Reduktion von Zinkoxyd namhafte Zinkverluste zu erleiden. Zu Rosdzin in Oberschlesien hält das Röstgut nach der Calcination noch 7 bis 8 Proc. Kohlensäure zurück. (B. H. Z. 1886, 353.)

Die Entschweflung der Zinkblende ist mit so vielen Schwierigkeiten und Unzuträglichkeiten verknüpft, dass man erst spät — gegen Ende der sechziger Jahre — allgemeiner zur Verhüttung derselben überging, nachdem der Galmei in den tieferen Horizonten der Zinklager seltener zu werden begann.

Die Blende röstet deshalb so schwer ab, weil sich neben Zinkoxyd reichlich Zinksulfat bildet, ein Vorgang der durch die Gegenwart der Sulfurete anderer Schwermetalle wie Eisen, Blei etc. noch unterstüzt wird. Das schwefelsaure Zinkoxyd zerlegt sich aber erst bei sehr hoher Temperatur, und der nicht zerstörte Theil reducirt sich in der Muffel wieder zu Schwefelzink und vergrössert, mit dem in der Röstpost etwa überhaupt nicht oxydirten Zinksulfuret, den Verlust. Lange Zeit vermochte man die Röstung überhaupt nicht unter 1 bis 2 Proc. Schwefelrückhalt im Röstgut zu treiben, selbst dann nicht, wenn dem Röstgute Kohlenpulver zur Reduktion des Zinksulfats beigemengt wurde.

Anfangs versuchte man auf etwa 1 mm zerkleinerte Blende in denselben zweiherdigen Fortschauflungsöfen abzurösten wie den Galmei, indem man die Röstgase in die Luft entweichen liess. Dieses Verfahren musste indessen wegen der Schädigung der Umgegend durch die schweflige Säure, und noch mehr durch die Schwefelsäure, bald eingestellt werden. In der weiteren Entwicklung strebte man die Konstruktion von Oefen an, deren nicht von Feuergasen verdünnte Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation zu gebrauchen seien. Man verfiel zuerst auf Muffelöfen, von denen der zu Stolberg angewandte von Godin erwähnt werden mag; dann spielte der Gerstenhöfer'sche Schüttofen (vrgl. Fig. 75 u. 76) eine Zeit lang bei der Verarbeitung der Blende eine Rolle, wurde aber wegen zu starker Flugstaubbildung und zu kostspieliger Reparaturen verlassen. Einen gewissen Abschluss erhielt die Bewegung zunächst durch die Erfindung des Hasenclever-Helbich'schen Schüttofens. (D. Bd. **199**, 284; Bd. **206**, 274; Bd. **216**, 335; Bd. **277**, 70.)

In seiner ursprünglichen Form stellte sich der Hasenclever-Helbich'sche Ofen als ein senkrechter, mit einem Muffel- oder Stückröstofen verbundener Thurm mit schrägen Platten dar, auf denen das Erz: Schliche und Graupen, langsam niederglitt. Um den Thurm heisser gehen zu lassen, hielt man für zweckmässig, ihn durch die abziehenden Feuergase heizen zu lassen, und gestaltete ihn konstruktiv allmählich so um, dass dieselben in dem unter 43° schräg gelegten Thurme, unter der Sohle eines mit Platten gedeckten Kanals, aufsteigen, den das Erz langsam herabrutscht. Damit das Erz in gleichmässig dünner Schicht sich ausbreitet, wird es alle halbe Meter durch Scheidewände gehemmt, welche einige Centimeter von der Rutschfläche abstehen. Sie sind in der Decke des Kanals so angebracht, dass abwechselnd auf der einen und der anderen Seite Oeffnungen bleiben, durch welche die Röstgase, hin und her über die Erzschicht streichend, aufsteigen. Von der schiefen Ebene wird das Röstgut vermittelst einer Walze, deren Geschwindigkeit regulirbar ist, gleichmässig am hinteren Ende auf den Boden einer Muffel geschüttet, welche, über einer Herdsohle liegend, zuerst von der Flamme der Halbgasfeuerung umspült wird. Alle zwei Stunden breitet

man das Erz in der Muffel aus und zieht es allmählich nach dem vorderen Theile. Von hier gelangt es durch eine kleine Oeffnung auf die Herdsohle, wo es unter direkter Einwirkung der Feuergase todt geröstet wird. Die Temperatur in allen Theilen des Thurmes ist so hoch, dass Antimon schmilzt, also über 430 ° C.

In dieser Form ist der Hasenclever-Helbich'sche Ofen namentlich auf den rheinischen und westfälischen Zinkhütten (zu Stollberg, Oberhausen, Dortmund, Iserlohn, Lethmathe) zur Ausführung gekommen. Nach seiner Einführung ging auch die Abröstung von Stückblende besser von statten und war bis auf 2 Proc. Schwefelrückhalt zu treiben, während man ihnen früher ein gewisses Quantum Griese beizumengen pflegte und dann nicht unter 5 Proc. Schwefel kommen konnte. Wenn die Griese zu Klüten geformt abgeröstet wurden, schwankte der Schwefelrückhalt zwischen 3 und 10 Proc.

Modificirter Hasenclever-Helbich-Ofen. Da das Quantum Feinkies, welches ein Plattenthurm täglich durchsetzt, eine Tonne nicht erreichte, und derselbe ausserdem nicht an jeden Stückofen angebaut werden konnte, wurde für diese Fälle ein specieller Röstofen für schwefelreichere (durch eigene Hitze abröstende) Feinkiese und kleine Graupen konstruirt, den die Figuren 212, 213 u. 214 zeigen. Das Erz wird in die Trichter a_1 bis a_5 aufgegeben und gleitet auf den schräg gestellten Platten in dem Maasse abwärts, als bei h_1 bis h_5 das Röstgut ausgezogen wird. Bei b tritt Luft in den Ofen, streicht zunächst über die Erzschichten der unteren Platten und erwärmt sich, indem sie das fertig geröstete Erz abkühlt. Bei c verlässt die Luft den Ofenschacht, um an den Röhren g, welche von den abziehenden Röstgasen umspült werden, weiter vorgewärmt, bei d wieder einzutreten und abwärts über die Kiesschichten zu streichen, so dass sie bei den fast abgerösteten Lagen die höchste Temperatur angenommen hat, was die völlige Entschweflung befördert. Die Gase verlassen den Ofen bei e und gelangen durch zwei schachtförmige, mit Röhren g verbundene Kanäle nach f und von da zu den Bleikammern (vrgl. auch Fig. 198 bis 204).

Plattenöfen. Beim älteren Hasenclever-Helbich'schen Röstofen kann das Todtrösten nur unter direkter Einwirkung der Flamme erfolgen. Etwa 60 Proc. der schwefligen Säure gelangen in die Schwefelsäurekammer; der Rest geht in die freie Luft. Bei der direkten Erhitzung auf Weissglut wird durch das Kohlenoxyd der Gase viel Zinkoxyd reducirt, welches sich später wieder oxydirt und in den Flugstaub geht. In dem Maasse wie nun die Verhüttung der Blende zunahm, musste die Beseitigung des schädlichen Gases angestrebt werden. Von den zahlreichen Versuchen zur Kondensation desselben sind nur wenige im Grossen durchgeführt worden, weil sie den Betrieb finanziell schwer belasten und nicht ohne grosse Störungen desselben (z. B. Hemmung der Zugwirkung durch Abkühlung der Gase) durchzuführen sind.

Der Plattenofen von Liebig und Eichhorn [D.R.P. 21032] brachte die gesuchte Lösung, da er gestattet, selbst die schwefelärmere Zinkblende durch indirekte Beheizung todtzurösten. Aus den Figuren 215 und 216 ist ersichtlich, dass der Ofen aus einer Anzahl völlig getrennter, mehrsohliger Röstkammern a besteht. Er wird von aussen von dem Generator b geheizt, dessen Flammengase ihren Weg durch

die Feuerzüge c_1, c_2, c_3 nehmen. Um die Wärme besser vertheilen zu können, führt man an drei Stellen erwärmte Verbrennungsluft durch Kanäle d_1, d_2, d_3 zu. Das Erz wird, auf der Decke des Ofens vorgewärmt,

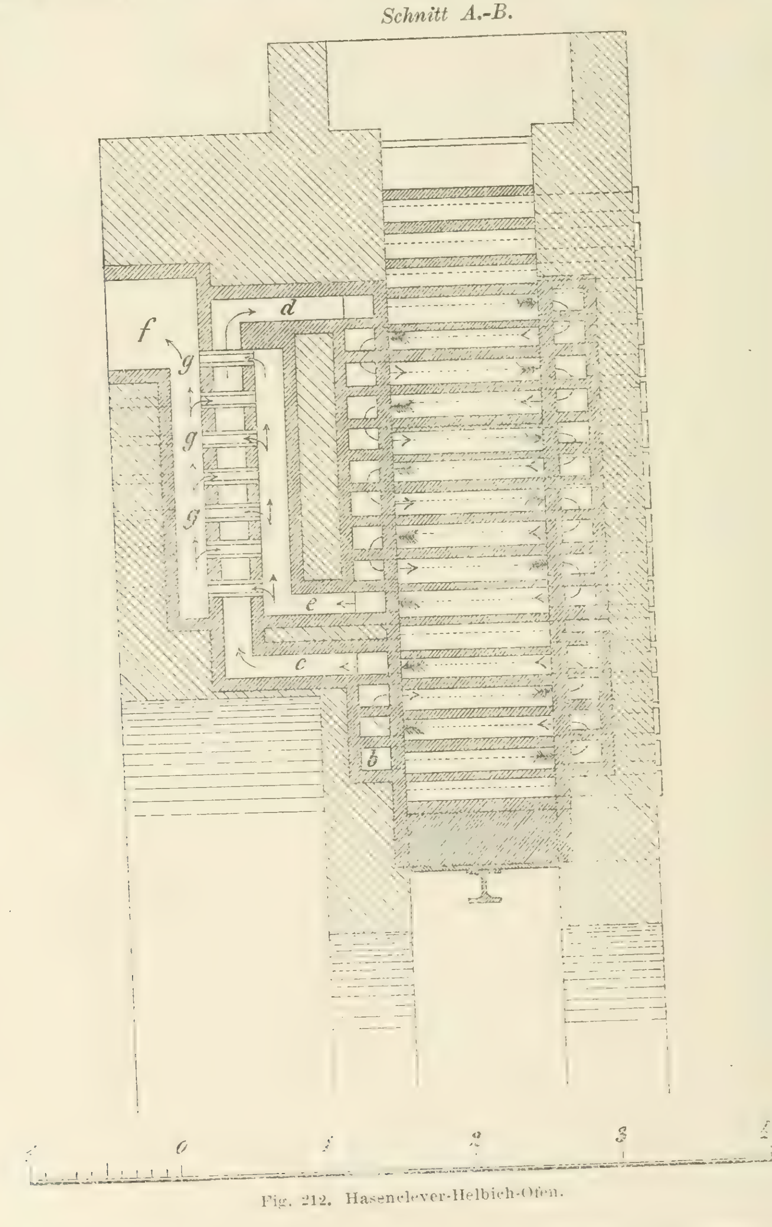


Fig. 212. Hasenclever-Helbich-Ofen.

durch Trichter in jede Röstkammer eingeschüttet und ausgebreitet. Nachdem es 6 bis 8 Stunden auf derselben verweilt hat, befördert man es auf die zweite Sohle und so fort, bis es endlich durch den Abfallkanal f in den Kühlraum g gelangt. Im Ganzen

bleibt es 36 bis 48 Stunden im Ofen. Todrösten des Erzes — angeblich bis auf 0,1 Proc. Schwefel — gelingt nur, wenn die Röstluft stark vorgewärmt wird. Dies geschieht durch Rohre *h*, welche unterhalb der Feuerzüge *c*, in Kanälen *i* liegen. Die Aussenthüren der Kammern *a* bleiben während der Röstung luftdicht geschlossen. Später wies Eichhorn darauf hin, dass eine besonders hohe Temperatur zum Todtrösten der Blende nicht erforderlich ist, sondern dass sie auch bei Temperaturen, wie sie in Muffelöfen zu erzielen sind, völlig entschwefelt werden kann, wenn nur die Röstzeit lange genug dauert. Der Kohlenverbrauch soll sogar noch geringer ausfallen als bei den alten Freiberger Oefen.

Der früher beschriebene, aus dem Olivier-Perret'schen Röstofen hervorgegangene Malétra-Ofen (Fig. 128, 129 u. 130) findet zur Röstung von Zinkerzen vielfache Anwendung, wenn die Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation dienen sollen. Er eignet sich für alle Zinkerze, welche genug Schwefel enthalten, um durch eigene Hitze auf den Platten abgeröstet zu werden.

Es sind noch mannichfache Ofenkonstruktionen angegeben worden, welche nicht zu allgemeiner Beachtung durchdringen konnten. Bei dem Ofen von Hinterhuber und Kuschel ist der runde Herd, um eine vertikale Achse drehbar und mit mechanischen hohlen Krählern versehen, durch welche mittels Trichtern chargirt wird. In der Garröstperiode wird durch Düsen Wasserdampf zugeführt, um die Beseitigung von

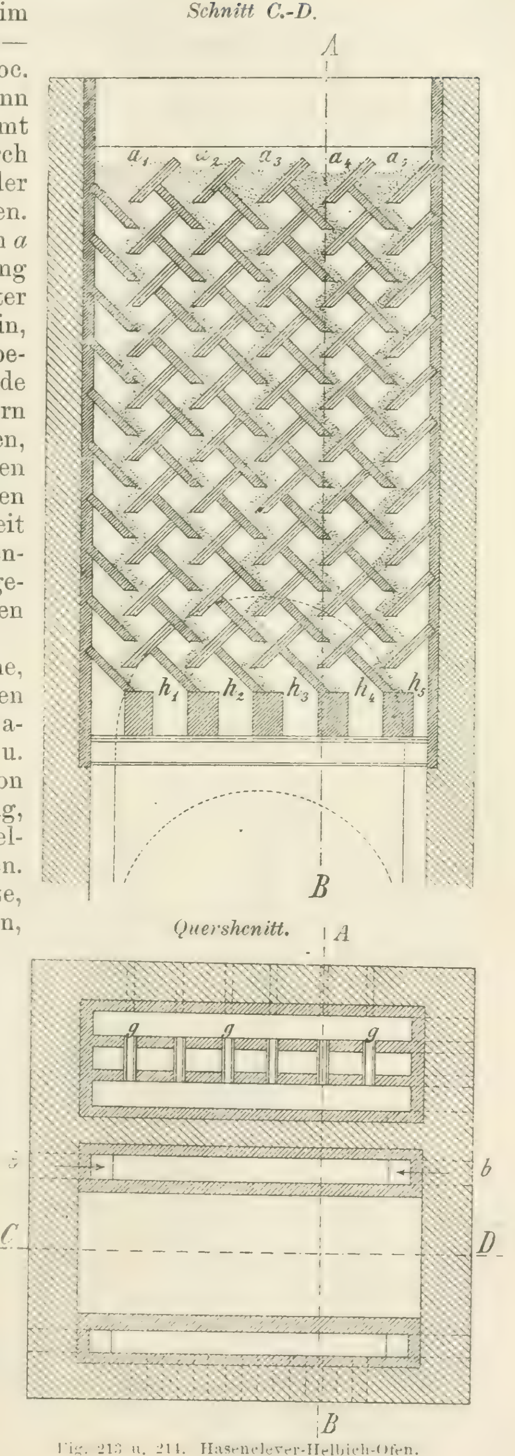


Fig. 213 u. 214. Hasenclever-Helbich-Ofen.

Schwefel und Arsen zu befördern (Kärnther Z. **1871**, 169). Der Ofen von v. Giesche's Erben [D.R.P. 22152] hat einen drehbaren Rost, unter den ebenfalls Wasserdampf geleitet wird, ohne dass die Gase durch die Verdünnung zur Schwefelsäurefabrikation ungeeignet würden. Neuerdings wird wieder von Köhler ein Drehröstofen für Blende empfohlen [D.R.P. 57522], welcher dadurch charakterisirt ist, dass die Röst- und Feuergase nicht mit einander in Berührung kommen.

Muffelartige Anordnung der Rösträume wie beim Plattenofen zum Abrösten der Blende wird noch gegenwärtig allen anderen

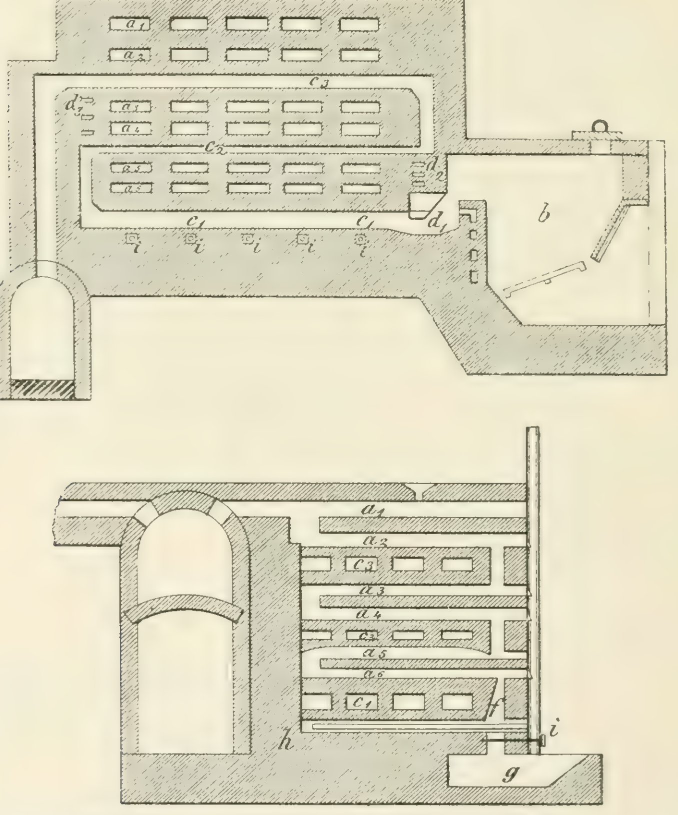


Fig. 215 u. 216. Plattenofen von Liebich und Eichhorn. Längsschnitt und Querschnitt.

Konstruktionen vorgezogen und finden auch Verwendung, wenn aus den Röstgasen wasserfreie, flüssige schweflige Säure gewonnen werden soll. Auf der neuen Guido-Ottohütte bei Chropaczow werden nur die zwei untersten Etagen des Röstofens geheizt; auf den beiden obersten liefert grösstentheils der brennende Schwefel die Wärme. Die Konstruktion des Ofens (B. H. Z. **1891**, 449) ist im Princip dieselbe wie beim Plattenofen (Fig. 128, 129 u. 130), nur hat man die weniger haltbaren Platten durch flache Gewölbe ersetzt und je zwei vierherdige Oefen an eine Feuerung gelegt. Die verröstete (steirische)

Blende hatte im Dezember 1889 vor und nach der Röstung folgende Zusammensetzung:

	Vor der Röstung.	Nach der Röstung.
Zink	29,0 Proc.	35,0 Proc.
Schwefel . . .	27,6 „	5,8 „
Kalk	10,5 „	13,0 „
Eisen	16,0 „	

(nach dem Schwefelgehalt berechnet.)

Der hohe Schwefelgehalt des Röstgutes rührt von dem Gehalte an Kalk her, da sich der beim Rösten gebildete Gyps ebensowenig wie schwefelsaures Alkali zerlegen lässt. Vier Arbeiter rösten täglich 5 ts Blende ab mit einem Kohlenaufwande von 20 Proc. vom Roherzgewicht.

Die Röstgase streichen durch gekühlte Bleiröhren nach dem 30 m hohen, mit Wasser berieselten Koksthurm. Das Wasser absorbirt auf die Tonne 12 bis 13 kg der schwefligen Säure, welche in kleinen Bleikammern durch Erwärmen wieder ausgetrieben, getrocknet und bei einer Kompression von 2 bis 5 Atmosphären verflüssigt werden. Bei dieser Fabrikation von flüssiger schwefliger Säure, wovon die verschiedenen Werke in Schlesien und Westfalen-Rheinland täglich 50000 kg liefern, werden 90 Proc. des Schwefels der Blende ausgenutzt.

I. Zinkgewinnung nach der Belgischen Methode.

a. Belgische Oefen. Die belgische Methode charakterisirt sich durch die Anwendung von Röhren mit geringer Kapacität, welche in grosser Anzahl übereinander gelagert in einem Ofen vorhanden sind.

Die bedeutendste Gesellschaft, auf deren Hütten meist die belgische Methode in Ausübung steht, ist die Vieille Montagne, welche jetzt hauptsächlich in Belgien und Frankreich 21 grosse Etablissements mit 6400 Zinkhütten-Arbeitern unter ihrer Leitung vereinigt. Die Gesellschaft verarbeitet Erze der verschiedensten Herkunft, denn ausser dem durch seine Reinheit berühmten, im Koncessionsgebiete von Moresnet bei Aachen gefundenen Galmei, gewinnt sie gute Galmeierze in Spanien und in den Distrikten von Iglesias in Sardinien und Constantine in Algerien, sowie Blenden in den bedeutenden Gruben bei Bensberg in der Rheinprovinz und Ammeberg in Schweden.

Der jetzt gebräuchliche Ofentypus entstammt direkt dem von Dony angegebenen. Die Feuerung ist eine direkte oder eine Halbgasfeuerung, und die Reduktionsdauer beträgt nur 12 Stunden. Anfangs nahmen die Oefen 16 bis 20 Röhren auf und lieferten bei einer Verarbeitung von 500 kg Erz ca. 200 kg Zink in 24 Stunden.

Durch Vereinigung der Oefen zu je vier in ein Massiv und Vergrösserung der Röhrenzahl verringerte man allmählich den verhältnismässigen Brennstoff- und Arbeitsaufwand einerseits und steigerte das Ausbringen andererseits, so dass gegenwärtig beispielsweise zu Angleur jede Ofenfaçade das sechs- bis siebenfache Quantum Zink liefert, wie früher vier jener ursprünglichen Oefen.

Die älteren belgischen oder lütticher Zinkdestilliröfen sind einfache vertikale Flammöfen. Eine ausführliche, von Thum

herrührende Beschreibung eines solchen von der Vieille Montagne zu Moresnet betriebenen Ofens findet sich in B. H. Z. **1859**, 405, **1860** 3. Der

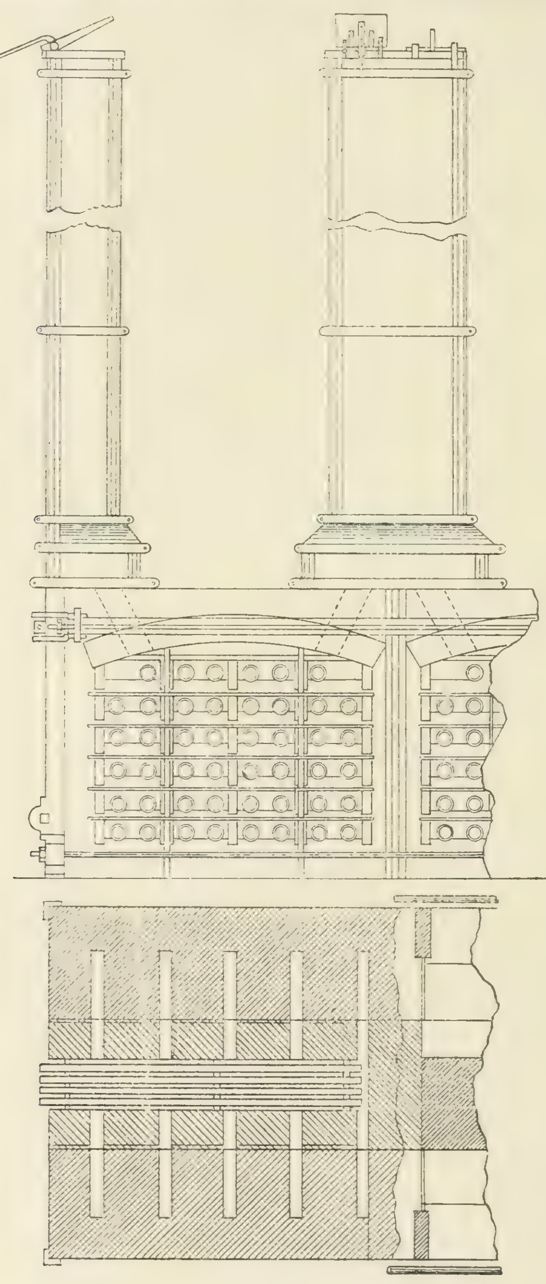


Fig. 217 u. 218. Belgischer Doppelofen.
Ansicht und Horizontalschnitt.

Ofen enthält in neun Reihen übereinander 69 Destillirröhren (creusets), von denen die acht direkt über der Feuerung liegenden der untersten

Reihe (protecteurs, Kanonen) leer bleiben und nur dazu dienen, die oberen Röhren gegen die Stichflamme zu schützen.

Einen neueren belgischen Doppelofen auf der Hütte der Gesellschaft Nouvelle Montagne zu Prayon, der manche Verbesserungen aufweist, zeigen die Figuren 217, 218 u. 219. In der Längs-

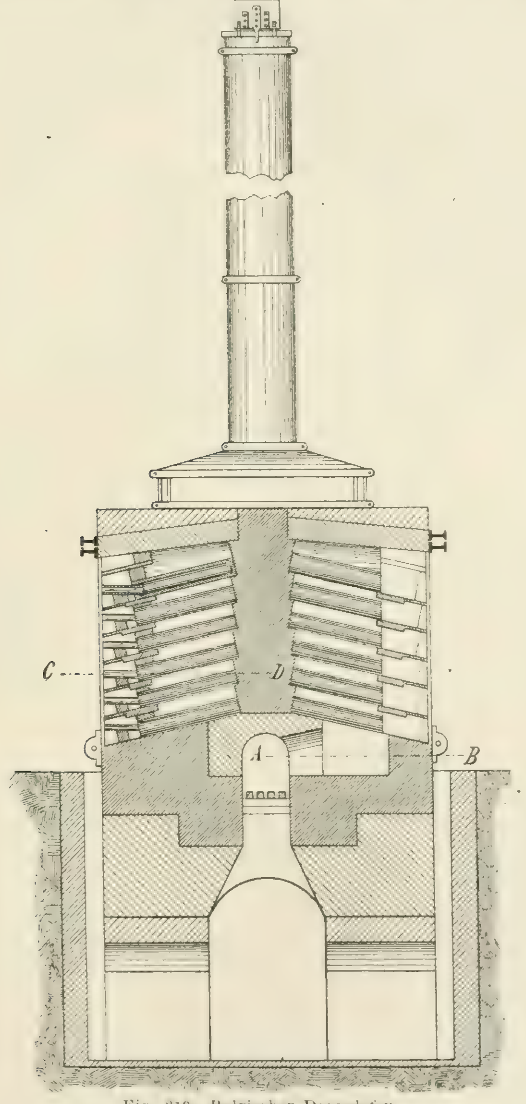


Fig. 219. Belgischer Doppelofen. Querschnitt.

achse jedes der beiden Oefen liegt die Feuerung mit einem Gewölbe aus grossen feuerfesten Formsteinen überdeckt, auf welchem sich eine Scheidewand erhebt, welche den Ofen in zwei Abtheilungen theilt. Die Röhren in beiden Abtheilungen ruhen mit dem Hinterende auf Vorsprüngen der Scheidewand — nicht wie bei den alten

Oefen auf leicht durch die Hitze beschädigten Gesimssteinen (assises) (Fig. 220). Die Röhren liegen in sechs Reihen, die untern fünf zu 8, die oberste nur zu 6 Stück im Ofen. Der Doppelofen enthält mithin 184 Röhren im Ganzen. Je zwei vertikale Reihen von Röhren sind von den übrigen in der Vorderwand durch schmale Mauern von hochkantigen Steinen (piles) getrennt, und diese tragen thönerne Unterlagsplatten (taques), welche den vorderen Enden der Röhren als Stützen dienen. Die Flamme tritt durch Spalten im Gewölbe nach beiden Seiten in die Kammern, nimmt ihren Weg zwischen den Röhren hindurch und zieht durch Füchse in die Kamine. Jeder Theil des Doppelofens hat deren zwei von 7 m Höhe. Anfangs wird der richtige Gang des Ofens, der weder zu heiss noch zu kalt sein darf, empirisch durch Erweitern oder Verengern der Füchse, später durch Klappen auf den Kaminen regulirt. Die Asche von den Rosten fällt in einen darunter befindlichen Kanal von Mannshöhe, der durch Gewölbe mit Schächten an der Vorderseite des Ofens in Verbindung gesetzt ist, welche zur Aufnahme der Rückstände aus den (der bequemen Entleerung und Füllung wegen) schräg gelegten Röhren bestimmt sind. Von dort werden sie ebenso wie die Asche nach Bedarf fortgeschafft. Dadurch, dass die Steinpfeiler in der Ofenbrust sich mit den Schlitzen

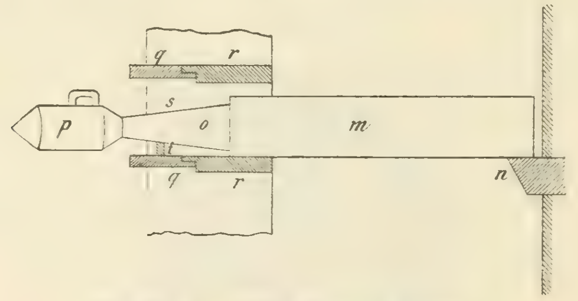


Fig. 220. Zinkdestillir-Röhre mit Vorlage.

im Gewölbe der Feuerung decken, sind die Destillationsröhren vor der direkten Stichflamme geschützt; erst wenn die Schlitze durch das Fressen der Flamme ausgeweitet sind, haben die Röhren der unteren Reihe als Kanonen zu dienen.

Vorne werden die Röhren bei der Destillation mit Vorlagen versehen, von denen die Fig. 220 eine in Moresnet gebräuchliche zeigt. Zunächst wird der thönerne Vorstoss (tube) *o* zur Aufnahme des verflüssigten Zinks an die Mündung der Röhre *m* anlutirt. Sie findet mittels eines Steines *t* ihre Stütze auf den an die erwähnten thönernen Unterlagsplatten (taques) *r* anstossenden Eisenplatten *q*, welche zwischen den Mauerpfeilern *s* in der Ofenbrust liegen. An den Vorstoss schliesst sich die zur Aufnahme des Zinkstaubes bestimmte Vorstecktute (alonge) *p* von Eisenblech an. (Z. d. Ver. Ing. 16, 9 und 165).

b. Arbeiten an den Oefen. Bei Inbetriebsetzung des Ofens werden nur ungebrannte Röhren ohne Kokszusatz eingelegt und wie gewöhnlich verschmiert. Man beginnt mit ganz mageren Brennstoffen (Cindern) zu feuern und setzt allmählich immer mehr fette Kohlen zu,

bis der Ofen nach einigen Tagen eine gleichmässige Hitze angenommen hat. Man lässt den Koks in der Masse deshalb fehlen, weil er herausbrennen würde, wenn die Röhren ohne Beschickung längere Zeit im Feuer liegen, wodurch sie porös werden. Die erste Charge von 500 kg 30 proc. Erz und 5 Hektoliter Reduktionskohle für alle 184 Röhren wird auf 24 Stunden ausgedehnt; die folgenden dauern dann nur 12 Stunden, wobei der Einsatz nach und nach steigt, bis er nach etwa 14 Tagen mit 18000 bis 19000 kg Erz und 8 Hektoliter Reduktionskohle die normale Höhe erreicht hat.

Das Arbeiterpersonal für jeden Ofen (brigade) besteht aus einem Meister (brigadièr), einem Gehilfen (grand maneuvre) und zwei Handlangern (petits maneuvres). Beim Schlichtwechsel muss zunächst das gesunkene Feuer, für welches hauptsächlich der Brigadier sorgt, durch Entschlacken des Rostes mit Aufgeben von frischen Kohlen wieder in Stand gesetzt werden. Dann werden bei geschlossener Ofenklappe, damit der Ofen nicht zu sehr abkühlt, die schadhaft gewordenen Röhren vorsichtig vom Gehülfen an der Vorderseite freigemacht, mit der Zange herausgezogen und durch andere aus dem Brennofen ersetzt. Darauf folgt das Entleeren und Neuchargiren der Röhren, indem die Vorlagen nach dem Sammeln von Zink und Gekrätz aus denselben herausgenommen und von den zinkhaltigen Krusten, nach Befinden, mit Meissel und Schlägel befreit werden. Unterdessen befreien die Handlanger die Röhren reihenweise mit der Kratze von den Destillationsrückständen, brechen Sinterungen nebst Schlackenansätzen heraus und machen schadhafte Röhren im günstigsten Falle durch Ausflicken der Schäden mit Röhrenmasse noch auf einige Zeit betriebsfähig. Hierauf geschieht in gleicher Folge das Chargiren der Röhren. Die Beschickung, leicht mit Wasser angefeuchtet, ist bereits in Mischtröge, die vor dem Ofen stehen, herbeigeschafft und wird nun mit halbcylindrischen Ladeschippen in die Röhren eingefüllt. Hierbei erhalten die oberen, weniger stark erhitzten Röhren eine geringere Ladung, und ausserdem theilt man ihnen einen Theil der beim Räumen erhaltenen, leichter zu reducirenden Ansätze und Gekrätz statt Erz zu. Jede fertigbeschickte Reihe wird mit Vorlagen versehen. Nach reichlich drei Stunden sind alle diese Arbeiten beendet, und während des Restes der Schicht geht die Destillation vor sich.

Wenn die Beschickung etwa bis zur Hälfte vorgeschritten ist, zeigt sich an den Vorlagen der unteren Röhrenreihe die bläuliche Kohlenoxydflamme, und eine halbe Stunde später, wenn die Temperatur im Innern der Röhren hoch genug gestiegen ist, und sich die Reduktion des Zinkoxyds durch das Erscheinen der weissen Zinkflamme kenntlich macht, steckt man die blechernen Vorstecktuten zur Sammlung des Zinkstaubes an. Im Falle sich die Vorlagen damit verstopfen, muss mittelst eines Eisens der Durchgang frei gemacht werden. Bei zu heissem Gange einzelner Röhren, wodurch auch die Vorlagen zu heiss werden, was eine mangelhafte Kondensation zur Folge hat, bewirkt man eine Abkühlung der Röhre durch Einstossen kleiner Löcher in die Verschmierung.

In der zweiten Hälfte der Schicht finden zwei Abstiche statt; ein dritter, verbunden mit der Sammlung der Ansätze, folgt, wie oben ausgeführt, unmittelbar nach dem Schichtwechsel. Beim Abstich schüttet

der Gehülfe den Inhalt der Vorstecktuten in einen Trog aus und der Brigadier füllt das in der Vorlage angesammelte Zink mittels einer Schöpfkelle in eine Giesskelle, aus der es nach dem Abziehen der Krätzen in eine Form gegossen wird. Den Zinkstaub arbeitet man für sich auf.

Die Destillation beginnt bei niedriger Temperatur (Dunkelroth-Glut), da die Beschickung leicht teigig wird, und erst gegen Ende mit dem Aermerwerden derselben tritt eine starke Steigerung der Hitze ein. Um den Gang der Arbeit genau beobachten zu können, bleiben die Vorstecktuten hierbei weg und die Vorlage wird durch einen Thonpfropf theilweise geschlossen.

Die Dauer der Kampagne eines Ofens hängt von der Haltbarkeit des Gewölbes über der Feuerung ab, mit dessen Einsinken auch die Mittelwand des Ofens in Verfall geräth. Indem man letztere ihrerseits unten mit einem flachen Gewölbe versah, konnte das Feuergewölbe für sich ausgebessert, und damit die Dauer des Ofens auf ein Jahr — das Doppelte der früheren — gebracht werden. Bei einer Kampagne von 172 Tagen verhüttete man 285520 kg 40,32 proc. Erze. Es wurden 115121 kg Zink ausgebracht; der Verlust betrug mithin 11,28 Proc.

c. Anfertigung der Röhren. Die Röhren werden im Allgemeinen aus einer Mischung von gebranntem und rohem Thon und Koks hergestellt, der unter Umständen noch reiner Quarzsand zugesetzt wird. Das Mengenverhältniss der Bestandtheile ist von der Qualität des Thones abhängig. Es hat jedenfalls zur Entwicklung der Zinkindustrie in Belgien nicht wenig beigetragen, dass man dort über so vorzüglichen Thon (z. B. den von Andennes) verfügt. Man kann überhaupt nur Thon von guter Qualität verwenden, da die Röhren ganz frei im Feuer liegen, und es ist anzustreben, dass die Destillirgefässe mit bedeutender Leistungsfähigkeit eine möglichst grosse Haltbarkeit vereinigen. Je feuerbeständiger der Thon, desto geräumiger kann die Röhre bei geringer Wandstärke ausfallen. Nach Thum hat sich für zwölfstündigen Betrieb der Röhren eine lichte Weite von 16 bis 17 cm und eine grösste Länge von 1,20 m bei einer Wandstärke von 25 bis 30 mm an der Mündung, und etwa 40 mm im Boden als zweckmässig erwiesen (B. H. Z. **1878**, 302). Eine Röhre kostet 1,50 bis 2 Francs.

Auf der Hütte der Gesellschaft Nouvelle Montagne zu Prayon benutzt man zur Herstellung der Röhren eine Mischung von 30 Proc. rohem und 27 Proc. gebranntem Thon, 18 Proc. Koks, 15 Proc. alten Röhren und 10 Proc. Sand. Der Sand muss gleichmässig körnig, darf aber nicht zu grob sein, weil sonst die Röhren porös werden. Der Kokszusatz erhöht die Festigkeit und die Undurchdringlichkeit für Zinkdämpfe; auch schützt er die Gefässe in etwa vor dem Angriff geschmolzener Massen (Z. d. V. d. I. Bd. **16**, 10 ff.)

Die Fabrikation feuerfester Produkte für den Zinkhüttenbetrieb ist von höchster Wichtigkeit und für die Prosperität des Unternehmens ausschlaggebend. Die Hütte der Vieille Montagne Angleur, welche einen in dieser Beziehung mustergültigen Betrieb hat, verarbeitet nur feuerfesten Thon von Andennes mit 57 Proc. Kieselsäure und 26 bis 28 Proc. Thonerde. Die einzelnen Bestandtheile

der Tiegelmasse werden gemahlen, und zwar der Thon, nachdem er zuvor getrocknet und ein Theil durch Brennen bis zum Sintern gebracht ist, so dass er am Stahle Funken giebt. Scherben von gebrauchten Gefässen, welche als Chamotte dienen sollen, müssen sorgfältig von allen sie überkrustenden Schlackentheilen gereinigt werden. Durch Behandeln in der nach dem Direktor von Angleur benannten Vapart'schen Schlendermühle wird eine innige Mengung erzielt. Dieser Apparat verarbeitet 3 bis 3,5 ts in der Stunde. Das Thongemenge für die Röhren wird mit 8 bis 10 Proc. Wasser angefeuchtet. Die Mischung für die Vorlagen, welche weniger auszuhalten haben, ist eine andere und erhält etwas mehr Wasser; die für feuerfeste Steine 15 bis 18 Proc. Jede Sorte wird automatisch in einen Behälter und von da durch eine Schraube ohne Ende in einen horizontalen Kneter (Malaxeur) befördert. Die aus demselben austretende Masse geht in die verschiedenen Werkstätten zum Formen.

Die Anfertigung der Röhren durch Handarbeit aus Thonscheiben in mehrtheiligen Formen von Eisenblech, kommt immer mehr ab; dagegen werden dieselben auf den Werken der Vieille Montagne in zweierlei Weise maschinell hergestellt. Zu Angleur stampft man die Masse jedesmal in kleinen Quantitäten in einem Metallcylinder mit dem Stampfer fest, bohrt den erhaltenen Thoncylinder aus und glättet die Röhre. Diese Methode ist zuerst auf der Hütte zu Angleur praktisch ausgeübt worden, und gestattet sechs Mal so viel Röhren wie ehedem, von sehr vorzüglicher Qualität, und mit einem sehr verminderten Bestande an Arbeitern herzustellen. Auf anderen Hütten der Gesellschaft verwendet man mit Vortheil eine hydraulische Presse, um die Röhren in der Art wie die Schmelztiegel mit einem Druck herzustellen.

Die Röhren müssen sehr vorsichtig getrocknet werden. Dies geschieht zunächst an freier Luft, dann in Trokenkammern bei allmählich gesteigerter Temperatur, welche durch Verbrennen von billiger Staubkohle in Perret'schen Caloriferen erzeugt wird. Es ist nöthig einen Vorrath von 20000 Stück Röhren zu halten, da die Operation des Trocknens 6 bis 7 Wochen dauert. Vor dem Gebrauch werden die Röhren stehend in einem Brennofen untergebracht, der von einem unterhalb oder seitlich gelegenen Rost langsam angeheizt wird, so dass sie beim Schichtwechsel rothglühend in den Destillirofen gelegt werden können.

Die Vorlagen stellt man in Form eines Kegels her und baucht sie mit der Hand aus.

d. Betriebsresultate. Die Gattirung der Erze ist in der Weise vorzunehmen, dass ein gleichmässiger Zinkgehalt und eine möglichst schwerschmelzige Beschickung erzielt wird. Schädlich wirken alle Metalloxyde, welche mit der Kieselsäure der Muffelwände leicht Schlacken bilden. Einen grossen Schutz für jene bildet die reichliche Mengung der Beschickung mit Reduktionskohle. Am schädlichsten ist das schwer reducirbare Eisenoxydul mit Kalk und Kieselsäure zusammen, weil es mit diesen leichtschmelzige, dünnflüssige Schlacken bildet, welche die Gefässwandungen stark angreifen. Bleioxyd ist weniger gefährlich, weil es leicht reducirt wird. Früher hielt man bleireiche Zinkerze

für die Destillation ungeeignet. Thum konstruirte seiner Zeit einen Ofen mit Muffeln in stark geneigter Lage zur Verhüttung blei- und silberhaltiger Zinkerze (D. Bd. **206**, 284). Die Muffeln wurden von hinten chargirt und das Blei dort durch ein Stichloch abgelassen. Es ist nicht bekannt geworden, dass dieser Ofen Erfolg gehabt hätte; viel besser möchten für einen solchen Zweck die neuerdings mehrfach empfohlenen stehenden Retorten mit kontinuirlichem Betrieb zu verwenden sein (vrgl. Seite 678). Uebrigens fürchtet man einen Bleigehalt gegenwärtig nicht mehr in dem Maasse wie früher. Zu Bleiberg in Belgien kauft man die Erze nach dem Bleigehalt. Obgleich ein Erz mit 10 bis 12 Proc. Blei sich ohne grosse Gefahr für die Retorten verarbeiten lassen soll, sorgt man doch durch Gattirung dafür, dass derselbe nicht über 5 bis 8 Proc. steigt, und zieht im Allgemeinen so viel Zink ab, als Blei vorhanden ist. Die Rückstände enthalten das Blei in Form von Metallkügelchen und auch noch etwas Bleiglanz. Ihr Gehalt an Kohle würde zu ihrer Verschmelzung im Schachtofen genügen. Da dies aber wegen der grossen Masse unvortheilhaft ist, zieht man vor, die Rückstände auf 22 Proc. zu koncentrieren mit einem Verlust von 12 bis 20 Proc. des Bleis und 30 bis 40 Proc. des Silbers. Das Anreicherungsprodukt wird in Röstöfen zusammengesintert und dann im Bleischachtofen aufgegeben.

Die in Bleiberg gebräuchlichen Oefen belgischer Konstruktion enthalten 70 bis 84 Röhren mit direkter Feuerung, oder ebenso viel ovale Muffeln (260 × 200 mm) mit Gasfeuerung. Da vier Oefen zu einem Massiv vereinigt sind, befinden sich unten 24 kleine Luftkanäle zum Kühlen der Hinterseiten. Man führt (in den Röhrenöfen) der auf der einen Ofenseite aufsteigenden Flamme nur die halbe, zur Verbrennung nöthige Luftmenge zu und mischt sie neuerdings mit warmer Luft, wenn sie in der zweiten Ofenhälfte abwärts streicht. Die unteren drei Reihen Röhren der Oefen mit direkter Feuerung werden zwei Mal in 24 Stunden mit je 16 kg beschickt; die Gasofenmuffeln erhalten sämmtlich alle 12 Stunden eine neue Charge. Der Zinkverlust beträgt 13 bis 14 Proc. (B. H. Z. **1891**, 451).

Ein Betrieb, welcher sich alle Neuerungen im Zinkhüttenwesen zu Nutze gemacht hat, findet sich unter anderen auf der Hütte der Vieille Montagne zu Angleur. Dort wird das geröstete Erz mit 40 Proc. magerer Reduktionskohle durch Behandlung mit einer Vapart'schen Schleudermühle, welche (mit 12 HP) 30 ts in zehn Stunden verarbeitet (B. H. Z. **1883**, 540), zerkleinert und gemengt. Das Destillationsgut wird mechanisch durch ein Becherwerk und Schrauben ohne Ende in Vorrathsbehälter geschafft, von wo es nach Bedarf zur Chargirung der 4000 Destillationsröhren abgeholt wird. Diese sind in zehn Gruppen angeordnet, indem jedes Ofenmassiv 400 enthält. Aeltere Oefen werden noch von Rosten aus geheizt, die neueren durch Gas und erhitzte Luft. Jede Röhre empfängt eine Charge von 42 kg (30 kg Erz und 12 kg Kohle) und liefert während der 24stündigen Destillationszeit ausser dem 92 bis 95 proc. Zinkstaub, 12 bis 15 kg Zink. Die neueren Oefen halten 2 bis 3 Jahre aus und erfordern 3,5 bis 4,5 kg Heiz- und Reduktionskohle für ein Kilogramm Zink bei einem Metallverlust von 15 Proc. Im Gegensatz dazu waren bei dem Betriebe, wie er 1844 bestand, 6 bis 7 kg

Kohle nöthig, um ein Kilogramm Zink zu gewinnen; der Verlust betrug damals gegen 30 Proc., und die Haltbarkeit der Oefen war eine viel geringere, da man nur auf 2 Monate regelmässigen Betrieb rechnen konnte. In ähnlicher Weise hat sich auch der Verbrauch an Destillationsröhren veringert: während 1840 auf 100 kg 1,19 bis 2,50 durchschnittlich 1,7 Röhren nöthig waren, kommt man jetzt mit dem zwanzigsten Theile aus, indem die Röhren je nach ihrer Lage im Ofen und der Sorgfalt bei ihrer Herstellung 15 Tage bis 4 Monate aushalten. Die Löhne sind in demselben Zeitraume von 1,35 Frs. auf 3,15 Frs. gestiegen (Bulletin de la soc. de l'industr. minér., 2 Livr. de **1888**, 505).

Zinkgewinnung in den Ver. Staaten von N.A. Die Ver. Staaten besitzen an vielen Punkten reichhaltige Zinkerzlager. New Jersey zeichnet sich aus durch das Vorkommen an Rothzinkerz und Franklinit, von denen der letztere nur direkt auf Zinkweiss verarbeitet wird, da er wegen seines hohen Eisengehaltes die Retorten durchfrisst. Blende, edler Galmei, Kieselgalmei findet sich in Pennsylvanien, Missouri, Wisconsin und anderen Staaten.

Die ersten Anlagen, die Georgi und nach ihm Hegeler im Staate Wisconsin nach dem schlesischen System in den fünfziger Jahren erbauten, hatten keinen rechten Erfolg; erst als letzterer erkannt hatte, dass für die dortigen reichen Erze die belgische Methode die geeignetere sei, und dass die Destillationshütten wegen des überwiegenden Kohlengebrauches in die Kohlenreviere gelegt werden müssten, glückte ihm mit einem anderen Deutschen, Mathissen, zusammen die Gründung einer Zinkhütte zu Lasalle im Staate Illinois, welches Werk unter dem Namen der Mathissen- und Hegeler-Zinkwerke seitdem zu dem bedeutendsten Etablissement dieser Art in der Union angewachsen ist.

Die Zinkhütten sind jetzt sehr zahlreich in den Ver. Staaten von N.A. und arbeiten durchweg nach dem belgischen Verfahren. Die Oefen sind für direkte oder für Gasfeuerung eingerichtet und ihre Grösse ist sehr verschieden. Die meisten auf den Bethlehemer Werken (Pennsylvanien) vorhandenen Oefen sind für 56 Retorten berechnet. Die grössten, mit Steinkohlen geheizten Oefen befinden sich auf den Hütten der Missouri-Zink-Comp. und enthalten 160 Retorten. Die grösste Anzahl über einander liegender Reihen, nämlich zehn, ausschliesslich einer Reihe Kanonen, besitzen die Illinois-Zink-Werke, welche mit Siemen's chen Gas-Doppelöfen arbeiten; die geringste die Oefen der Mathissen- und Hegeler-Zinkwerke mit fünf. Die hohen Löhne (1 bis 2 Dollars den Tag) und die Nothwendigkeit, Erz und Thon über hundert Meilen weit verfrachten zu müssen, haben dazu geführt, eine möglichst grosse Beschickungsfähigkeit der Oefen anzustreben. Am weitesten sind die Mathissen- und Hegeler-Werke gegangen, welche neben kleineren Gasdoppelöfen einen Ofen mit 408 Destillirgefässen betreiben, welchen die Figuren 221, 222 und 223 zeigen. Die Generatoren sind mit Treppenrosten versehen; Regeneratoren fehlen. Die Gase treten durch den in der Längsaxe des Ofens liegenden Kanal *d* ein und steigen durch Schächte *c* auf bis zu den Einströmungsöffnungen *e*, wo sie sich mit der aus

den Windzuleitungskanälen bei *g* ausströmenden Verbrennungsluft mischen. Die Flamme durchstreicht den Ofen von oben nach unten, und die Verbrennungsprodukte entweichen beiderseits durch die Füchse *i* in die seitlich gelegenen Abzugskanäle. Wegen der Dilatation durch Erwärmung, welche die zwischen diesen Kanälen zuströmenden Verbrennungsgase erfahren, ist der Schacht auf der anderen Seite weiter gehalten als der Schacht *c*. Ausser seiner Konstruktion als Doppelofen, unterscheidet sich dieser Ofen von einem gewöhnlichen belgischen durch die Form und Grösse seiner Retorten. Zu oberst liegen auf jeder Ofenseite 36 muffelartige Gefässe von 152 cm Länge, 53 cm Höhe und 23 cm Breite, dann folgen vier Reihen zu 42 Stück auf jeder Ofenseite (zusammen 336) gewöhnlicher belgischer Retorten (creusets), deren Länge und Durchmesser von oben nach unten, von Reihe zu Reihe der sinkenden Heizkraft der Gase entsprechend abnimmt. Die beim belgischen Ofen vielfach gebräuchlichen Simssteine fallen fort, weil die Hintertheile der Schmelzgefässe auf den treppenförmigen Absätzen der Mittelmauer aufliegen.

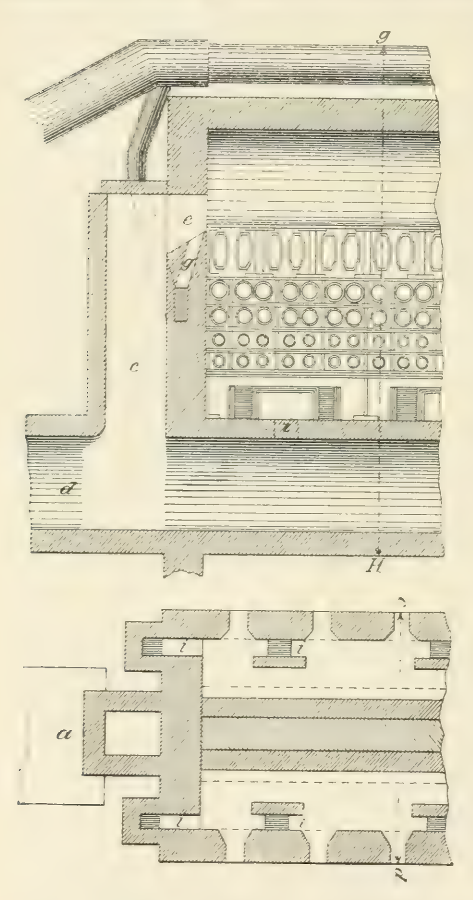


Fig. 221 u. 222. Amerikanischer Gas-Doppelofen. Längsschnitt und Horizontalschnitt.

Dieser Ofen macht in 24 Stunden zwei Chargen und verarbeitet 21 632 Pfund calcinirten Galmei von 55 Proc. Zinkgehalt. Das Ausbringen beträgt 9800 Pfund Rohzink; der Verlust mithin 18,2 Proc. (B. H. Z. 1875, 173.)

Die Hütten der östlichen Staaten benutzen zur Anfertigung der Retorten Woodbridge-Thon aus New Jersey; den westlich gelegenen steht der billigere Cheltenhamer-Thon aus der Nähe von St. Louis zur Verfügung. Die Mischung der Masse besteht zu gleichen Theilen aus Chamotte und rohem Thon; Koks wird selten zugesetzt. Eine Retorte kostet einschliesslich Thon und Handarbeit 0,5 bis 0,75 Dollars. Als Reduktionskohle und als Feuerungsmaterial dient auf den östlichen Hütten Anthracit; die westlichen müssen sich mit einer bituminösen Illinoiser Kohle behelfen.

Der Anthracit eignet sich in jeder Hinsicht besser. Zur Verbrennung bedarf er kräftigen Unterwindes, und oberhalb des Wetherill'schen Rostes wird der Flamme, zur völligen Rauchverzeh-

rung, durch seitliche Oeffnungen der unteren Reihe Schutzmuffeln (protecteurs oder Kanonen) noch erwärmte Luft zugeführt. Hierdurch wird eine so intensive Hitze erzielt, dass z. B. in Bethlehem sämmtliche, mit Ausnahme der obersten Retortenreihe (der achten von unten) zweimal des Tages beschickt werden. Auch als Reduktionskohle verdient der Anthracit den Vorzug. Wo Illinoiser Kohle verwandt wird, stossen die Muffeln in der ersten Periode nach der Chargirung dichte Wolken stinkenden Rauches aus, was besondere, bewegliche Schutzvorrichtungen zum Ableiten desselben nöthig gemacht hat. Die Menge der Reduktionskohle wechselt zwischen 40 bis 70 Proc. Zur Gewinnung von einem Kilogramm Zink werden im Ganzen $5\frac{1}{2}$ bis $7\frac{1}{2}$ kg Kohle gebraucht, wovon $4\frac{1}{2}$ bis $5\frac{1}{2}$ auf die Feuerung entfallen. Der tägliche Abgang an Retorten beträgt auf den Mathiessen und Hegeler Zinkwerken bei Anwendung von Gasfeuerung 2,5 Proc. Weniger günstig (5 bis 7 Proc.) stellt sich der Verschleiss bei direkter Feuerung. (B. H. J. 27).

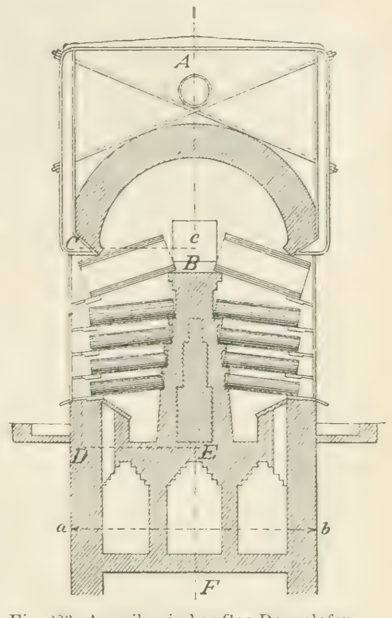


Fig. 223. Amerikanischer Gas-Doppelofen. Querschnitt.

II. Zinkgewinnung nach der schlesischen Methode.

a. Schlesische Oefen. Die schlesische Methode ist durch die Anwendung von geräumigen, einreihig im Ofen gelagerten Muffeln gekennzeichnet. Die Grundprincipien sind bei ihr, wie bei der belgischen Methode, die nämlichen geblieben wie zu Anfang des Jahrhunderts, trotz vielfacher Versuche die Zinkverhüttung zu einer kontinuirlichen zu gestalten; aber in den letzten zwanzig Jahren haben auf den oberschlesischen Hütten ganz bedeutende Neuerungen Platz gegriffen. Durch die Ungunst der Verhältnisse, im Kampfe ums Dasein, hat sich der oberschlesische Process in seinen Apparaten zu grosser Vollkommenheit entwickelt. Es war hauptsächlich das Seltener- und Aermerwerden der Galmeie und die Nothwendigkeit immer mehr Zinkblende zur Verhüttung heranzuziehen, während zugleich die Zinkpreise sanken, welche darauf hinwiesen, die Oefen und Destillirgefässe leistungsfähiger und haltbarer zu machen, sowie durch vervollkommnete Einrichtungen der Ofenheizung und des übrigen Betriebes an Kohlen und Arbeitslöhnen zu sparen und das Ausbringen zu vergrössern.

Die älteren oberschlesischen Oefen hatten in der Mitte einen, von der Querseite bedienten, tiefliegenden Rost, von dem aus die Flamme, die beiderseits auf Bänken gelagerten (20 Stück) Muffeln umspülte. Die Anlage war ganz auf die Verwendung der kurzflammigen oberschlesischen Steinkohlen berechnet und die Verbrennungsgase entwichen entweder über dem Muffelraum oder, nachdem sie in

Nebenräumen noch zur Calcination von Erzen, zum Tempern von Muffeln u. drgl. verwandt worden waren, über diesen durch Oeffnungen in den Gewölbekappen direkt ins Freie bezw. in den Hüttenraum. An beiden Langseiten des Ofens, vor den vorderen Enden der Muffeln, schliessen sich an das den Ofen bedeckende Kappengewölbe nischenartige Räume, welche je zwei Muffeln überspannen, und hinten an den Muffelmündungen durch Mauern gegen den Ofenraum abgeschlossen sind (vrgl. Fig. 230 u. 231). Aus den nach unten gebogenen Muffelvorlagen tropfte das überdestillirte Zink in Tropflöcher und sammelte sich zu stalaktitenartigen Massen. (Muspratt-Strohmann's techn. Chem. Bd. 3, 1903.)

Um eine bessere Ausnutzung der Wärme zu erzielen, liess man die Flamme vorne durch Oeffnungen im Herde zwischen den Muffeln in einen längs des Ofens hinstreichenden Kanal fallen und führte sie durch kleine, auf den vier Ecken des Ofens aufgesetzte Schornsteine ab. Da die magere schlesische Kohle bei geringem Luftzuge nur eine geringe Schütthöhe auf dem Roste verträgt, suchte man den Luftzug durch höhere isolirte Essen zu verstärken, musste jedoch davon Abstand nehmen, weil bei der nicht backenden Kohle oft zu viel Luft durch den Rost gezogen wurde und den Ofen abkühlte. Das Problem wurde gelöst durch Einführung von Unterwind oder Oberwind im Niveau der obersten Brennstoffschicht, wobei man letztere durch Tieferlegen des Rostes entsprechend erhöhen kann. Entschiedenere Fortschritte machte die oberschlesische Zinkindustrie mit der Einführung der Gasfeuerung in den Jahren 1860 bis 1862. Ende der siebenziger Jahre waren von 29 in Betrieb befindlichen Zinkhütten noch elf mit alten schlesischen Oefen mit Planrostfeuerung nach der verbesserten Konstruktion versehen.

Bei den Gasfeuerungen kommen zwei Systeme zur Anwendung: das der Treppenrostfeuerung mit Unter- und Oberwind und das der Siemen'schen Regenerativfeuerung mit natürlichem Luftzuge. Bei Anwendung der Treppenrostfeuerung nach den Systemen von Boëtius, Gröbe-Lürmann u. a. wird die Luft der Feuerung durch Körting'sche Dampfstrahlgebläse — früher durch Flügelventilatoren — zugeführt. Ihr Hauptvortheil liegt in der Verwerthung der früher fast werthlosen Staub- und Gruskohle; die Regenerativfeuerung dagegen bedarf der auch sonst leicht verwerthbaren gas- und stückreicheren Kohle.

Die Gase der meist ausserhalb des Destillationsgebäudes liegenden Treppenrostfeuerungen steigen in einem quadratischen Schachte in der Mitte des Ofens auf, wo sie unter der Herdsohle in geeigneter Weise durch Mauerschlitze mit Verbrennungsluft gemischt werden (vrgl. Fig. 230). Die abziehende Wärme wird wohl zur Calcination von Galmei u. drgl., am besten aber zur Erhitzung der Verbrennungsluft benutzt. Auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz z. B. genügte die Hälfte der Abgase, um dieselbe in einem Hosenröhrenapparate auf 160° vorzuwärmen.

Die Siemensgeneratoren und die zugehörigen Wechselklappenapparate sind immer ausserhalb des Destillationsgebäudes gelegen. Die Gase werden durch einen Kanal zu den Regeneratoren geleitet, welche unter den Destilliröfen liegen. Diese sind mit flachen Kuppel-

oder Tonnengewölben versehen und haben nach den beiden Langseiten, welche der Kühlung der Arbeiter wegen den Langseiten des Gebäudes parallel sind, für je zwei Muffeln eingewölbte Nischen. Zwischen je zwei Oefen befindet sich ein unterirdischer Kanal, von dem der Zugang zum Aschenfall der Treppenrostfeuerung bezw. zu den Regeneratoren möglich ist und in den auch meist die aus den Muffeln gezogenen Rückstände gelangen. Der Herd des Ofens, und damit die auf ihm stehenden Muffeln, hat ein Gefälle bis zu 5° vom Feuerraum nach der Beschickungsseite. Dies erleichtert einerseits das Einbringen der Beschickung und andererseits das Abfliessen der in den Muffeln gebildeten Schlacke nach dem vorderen kühleren Theile, wo sie weniger zerstörend wirkt.

Die ungleich bessere Ausnutzung der Wärme durch die Gasfeuerungen ist mit einer bedeutenden Kohlenersparniss verbunden, welche quantitativ am grössten bei dem Regeneratorensysteme ausfällt. Bei diesem ist auch der pyrometrische Wärmeeffekt am grössten, und da die Regeneratoren zugleich die Temperaturschwankungen im Ofen auf's vollkommenste ausgleichen, so sind auch der Ofen und die Destillirgefässe den schädlichen Einwirkungen entrückt und halten länger. Früher war man durch die Leistungsfähigkeit der Rostfeuerung beschränkt; gegenwärtig bei der gleichmässigen hohen Temperatur über den ganzen Herd, ist der Vergrösserung der Herdfläche und der Muffeln ein grosser Spielraum gegeben. Die gewöhnlichen „einfachen" Oefen enthalten 28 bis 32 Muffeln; bei den mit Regenerativfeuerung versehenen Doppelöfen ist man bis zu 60 Muffeln (auf Wilhelminenhütte sogar bis zu 68 und auf Paulshütte bis zu 72 Stück) gegangen, welche eine Charge von 120 Ztr. Erz aufnehmen, während dieselbe bei den alten Oefen zu 20 Muffeln nur 16 Ztr. betrug. Es leuchtet ein, wie durch diese Vergrösserung der Oefen, und die damit verbundene grössere Produktion, alle Betriebsausgaben sich verhältnissmässig vermindern. Die Betriebsverhältnisse (Leistung, Materialaufwand, Löhne) von Gasöfen verschiedenen Systems hat Georgi in der (B. H. Z. **1877**, 80) mitgetheilt.

Die mit Regenerativfeuerung versehenen Oefen werden durch Kohlenfeuerungen, welche in diagonal gegenüberliegenden Nischen provisorisch eingebaut sind, langsam angeheizt. Nach 3 bis 4 Tagen setzt man die Muffeln ein, um sie unmittelbar im Destillirofen zu tempern. Nach einem gleichen Zeitraum, wenn der Ofen gleichmässig durchgeheizt ist, lässt man mit der nöthigen Vorsicht das Generatorgas einströmen und mauert, nach Beseitigung der provisorischen Feuerung, in den beiden Nischen bereits durchgetemperte Muffeln ein.

b. Anfertigung der Muffeln. Auf die Herstellung der grossen Muffeln (Fig. 224 bis 229) für die neueren schlesischen Gasöfen ist die grösste Sorgfalt zu verwenden, da von ihrer Haltbarkeit die Regelmässigkeit des ganzen Betriebes abhängt. Sie werden wegen der wechselnden Wandstärke noch meist durch Handarbeit hergestellt und im Trocknen und Tempern sind sie viel subtiler zu behandeln wie die belgischen Röhren. Die früheren Muffeln widerstanden der Generatorfeuerung nicht, weshalb man statt des Mirower Thones den von Striegau in Niederschlesien und den von Briesen in Mähren mit 45 Proc. Kieselsäure

und 40 Proc. Thonerde wählte. Als Chamottezusatz dient Neuroder Schieferthon. Man stellt aus beiden ein Gemenge her, welches in gebranntem Zustande 53 Proc. Kieselsäure und 45 Proc. Thonerde enthält und ausserordentlich widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen ist.

Die Höhe darf zweckmässiger Weise 65 cm, die Weite 17 cm nicht übersteigen; für die Länge ist ein grösserer Spielraum gegeben und man geht, wenn der Muffelboden überall unterstützt ist, bis zu 2 m. Die in Knetmaschinen durchgearbeitete Masse wird nach längerem „Faulenlassen" nochmals durchgearbeitet, und dann mit dem Schlegel Platten daraus hergestellt, aus denen man die einzelnen Theile: Boden, Seitenstücke etc. ausschneidet. Die Muffeln werden stehend oder liegend in mehrtheiligen Formkästen geformt, wobei die einzelnen Blätter, an den Rändern schräg abgeschnitten, aufgekratzt und angefeuchtet, sorgfältig durch Andrücken und Festschlagen mit einem eisernen Pilze aneinander geschweisst werden. Zuletzt setzt man die Stege (Fig. 224) an. Es sind immer eine Anzahl Muffeln

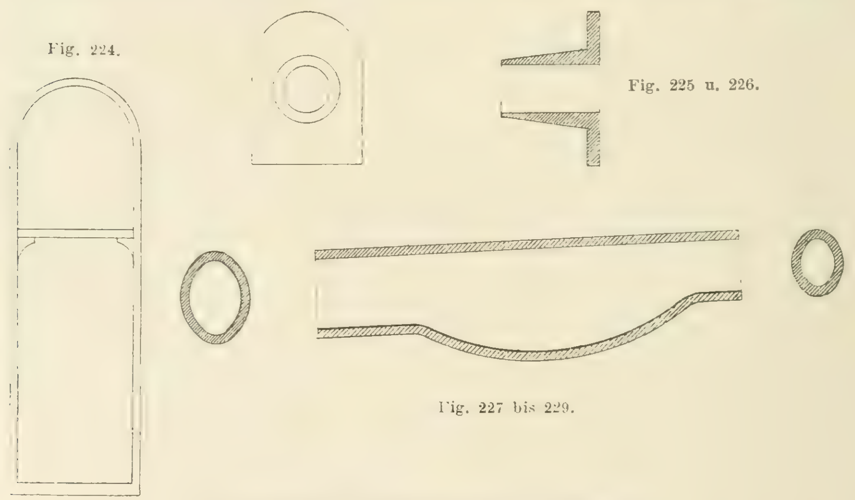


Fig. 224 bis 229. Schlesische Muffel und Vorlage.

gleichzeitig in Arbeit, was den Vortheil gewährt, dass sie bis zu ihrer Fertigstellung fest genug zum Abnehmen des Modells werden. Wenn die Muffeln nach einigen Tagen für den Transport fest genug geworden sind, schafft man sie aus dem Arbeitsraume in die Trockenkammern, um sie ähnlich wie die belgischen Röhren langsam zu trocknen und vor dem Gebrauche in Temperöfen zu brennen. Es ist ein grosser Vorrath an Muffeln erforderlich, und Herstellung und Aufbewahrung erfordert weite Räumlichkeiten und bedeutendes Betriebskapital.

Eine Muffel wiegt bis zu 150 kg. Sie hält im Feuer günstigen Falles 6 bis 8 Wochen aus.

Der unterhalb des Steges liegende Theil der Muffelöffnung wird durch eine Platte geschlossen. Die Düten (Fig. 225 u. 226), welche die Oeffnung oberhalb des Steges schliessen und die Vorlage (Fig. 227 bis 229) aufnehmen, werden aus geringerer Thonmasse gepresst

und letztere aus eben solcher über ein mehrtheiliges Modell geformt. Den Boden der Muffel hält man stärker wie die Seiten. Die mittlere Stärke der Muffeln, welche in Gasdestilliröfen verwendet werden, beträgt etwa 40 mm. Am vorderen Ende, welches eine weit geringere Hitze auszuhalten hat, ist sie am geringsten und wächst nach dem hinteren Ende zu, wo die Wirkung der Flamme am intensivsten ist, doch muss die Verstärkung nach aussenhin angebracht werden, damit die lichte Höhe und Weite überall dieselbe bleibt.

c. Betrieb der Oefen. Anfangs werden die Muffeln eines neu angelassenen Ofens mit nicht ausgebrannten Rückständen, oder leichter reducirbarem Zinkoxyd aus den Regeneratoren und Kanälen chargirt. In den ersten Schichten erhält man übrigens noch kein Zink, da durch die Poren der Muffelwandung noch zu viel Luft eindringt, sondern nur Zinkstaub und überwiegend Zinkoxyd. Erst nach 3 bis 4 Schichten erhält der Ofen seinen normalen Satz.

Ein Vorzug der schlesischen Methode vor der belgischen ist die 24stündige Dauer einer Charge. Nach Georgi besteht für diese Zeit die Bedienungsmannschaft eines Ofens mit 28 bis 32 Muffeln aus 2 Schürern, 1 Schmelzer und 1 Spurjungen und bei Siemensöfen mit 56 bis 60 Muffeln aus 2 Schürern, 2 Schmelzern und 2 Gehilfen. Beim Schichtwechsel sticht der Schmelzer das Zink aus den Vorstössen ab und reinigt dieselben. Dann räumt er, nach Entfernung der unteren Verschlussplatte, die Rückstände mit dem Kratzeisen aus, befreit die Muffeln von Schlackenansätzen und wechselt schadhaft gewordene, die sich nicht mehr mit Thon flicken lassen, aus, wobei ihm die Schmelzer der anderen Oefen Hilfe zu leisten haben. Nach dem Ausräumen werden die Muffeln unten wieder geschlossen und durch die Oeffnung oberhalb des Steges nach Wegnahme der Düte oder durch die Vorlage hindurch mit einer schmalen cylindrisch gebogenen Ladeschippe beschickt. Der Schürer hat hauptsächlich für das Feuer zu sorgen und bei den Siemensöfen den Gaswechsel zu bedienen; der Gehilfe macht alles zur Beschickung bereit und leistet Handlangerdienste.

Das Destillirgut besteht aus gröblich, auf Bohnengrösse zerkleinertem Galmei oder gerösteter Zinkblende mit Cinders als Reduktionskohle. Die Charge wird nur locker, am meisten gegen die heisse Hinterwand zu eingebracht, obgleich es sich vielleicht empfehlen würde, bei feinerer Zerkleinerung eine dichte Chargirung wie bei der belgischen Röhre vorzunehmen.

In letzter Zeit hat man die Menge der Reduktionskohle erhöht, um angeblich durch einen Ueberschuss an Kohlenoxydgas den Gasstrom zu befördern, und durch die grössere Spannung das Eintreten von Feuergasen aus dem Ofen einerseits und von athmosphärischer Luft durch die Vorlage andererseits zu hindern. Der Durchschnittsverbrauch an Cinders betrug 1881 16,7 Proc. und 1887 24,1 Proc. des gesammten Brennmaterials, zu welcher Steigerung allerdings die Kohlenersparniss in Folge der Ausbreitung der Gasfeuerung mitgewirkt haben wird. Der gesteigerte Bedarf an Cinders hat aber besondere Einrichtungen zu deren Gewinnung veranlasst, so auf den von Giesche-schen Hütten durch Verkoken in Generatoren, und auf anderen, z. B.

dem Hohenlohe'schen Werk, durch Abschweelen der etwas backenden Kohlen in besonderen Oefen bei einem Ausbringen von 63 bis 72 Proc.

Nachdem der Verschluss der Muffel lutirt ist, wird wieder stärker gefeuert, die Entwicklung der Hitze aber so geleitet, dass erst nach 2 bis 3 Stunden, wenn der Temperaturunterschied zwischen Muffel und Vorlage so weit ausgeglichen ist, dass flüssiges Zink erfolgt, die konstante hohe Temperatur erreicht wird. Bis dahin bildet sich nur Zinkstaub, der die an den Vorstoss anschliessende Allonge leicht verstopfen kann, was mit der Räumnadel zu verhindern ist.

Wenn eine Muffel rissig geworden ist, so kann dies in den meisten Fällen sofort bemerkt werden. Bei Unterwindfeuerungen treten dann die Feuergase in die Muffel ein, und aus der Allonge tritt statt der gewöhnlichen bläulichen eine braunrothe Flamme; bei Regenerativöfen dagegen tritt durch die saugende Wirkung des Kamins Luft von aussen durch die Allonge in die Muffel ein, und man bemerkt an den aus der Esse tretenden Gasen oder durch das Schauloch im Ofen den verbrennenden Zinkdampf. Risse im Boden zeigen sich erst beim Ausräumen der Muffel.

In den sechziger und siebenziger Jahren, als auch die ärmeren Galmeie zur Verhüttung herangezogen wurden, bewegte sich das Ausbringen zwischen 11 und 12 Proc. des Ersatzes; in letzter Zeit, wo immer mehr reiche Blende zugesetzt wird, ist es auf 15 bis 18 Proc. gestiegen. Die Metallverluste belaufen sich auf 25 bis 30 Proc., da es sich nicht lohnt die Destillation über 17 bis 20 Stunden auszudehnen. Von den 1888 vorhandenen 22 Hütten betrieben neun die Abröstung von Zinkblende, die bis 60 Proc. im Durchschnitt aber 40 bis 45 Procent Zink enthält und bis zu einem Gehalte von 16 Proc. noch verwerthbar ist. Die reinsten weissen Galmeie enthalten 43 bis 45 Procent, rother Stückgalmei 25 bis 28 Proc. Zink. Die Grenze der Verwendbarkeit der Galmeischliche liegt bei 8 Proc. Zinkgehalt.

d. Zinkgewinnung auf der Hohenlohehütte in Oberschlesien. Für die Abröstung der Blende sind 14 doppelsohlige Fortschauflungsöfen vorhanden, welche drei Chargen jede zu einer Tonne gleichzeitig enthalten und zwar zwei auf der oberen und eine auf der unteren Sohle. Alle fünf Stunden wird eine Charge gezogen und eine neue aufgegeben, so dass jede 15 Stunden im Ofen verweilt. Man steigert die Temperatur nicht sehr hoch und röstet nicht bis zum äussersten Punkte ab, da der Schwefelrückhalt bei dem praktisch erreichbaren Ausbringen von etwa 80 Proc. die Reduktion nicht zu beeinflussen scheint. Die Röstgase setzen ihren Flugstaub in einem Kanal ab und treten dann mit einem Gehalt von 1 Proc. schwefliger Säure und 3,5 Proc. Kohlensäure in Absorptionsthürme, die mit Kalkmilch gespeist werden, und von da in die Esse.

Die Zinkhütte enthält 72 Destilliröfen mit je 32 Muffeln, deren jeder mit einem Boëtiusgenerator versehen ist. Je zwei dieser Oefen sind zu einem Doppelofen von 16,1 m Länge und 5,652 m Breite vereinigt (Fig. 230 und 231). Auf jeder Seite derselben befinden sich 16 durch die sogenannten Kappen gebildete Abtheilungen (Nischen) *a*, welche die Vorlagen von zwei Muffeln aufnehmen. Ausserdem sind

an einem Ende des Doppelofens zwei Räume *b* zum Tempern der Muffeln, am anderen zwei Calciniröfen *c* für Galmei vorhanden.

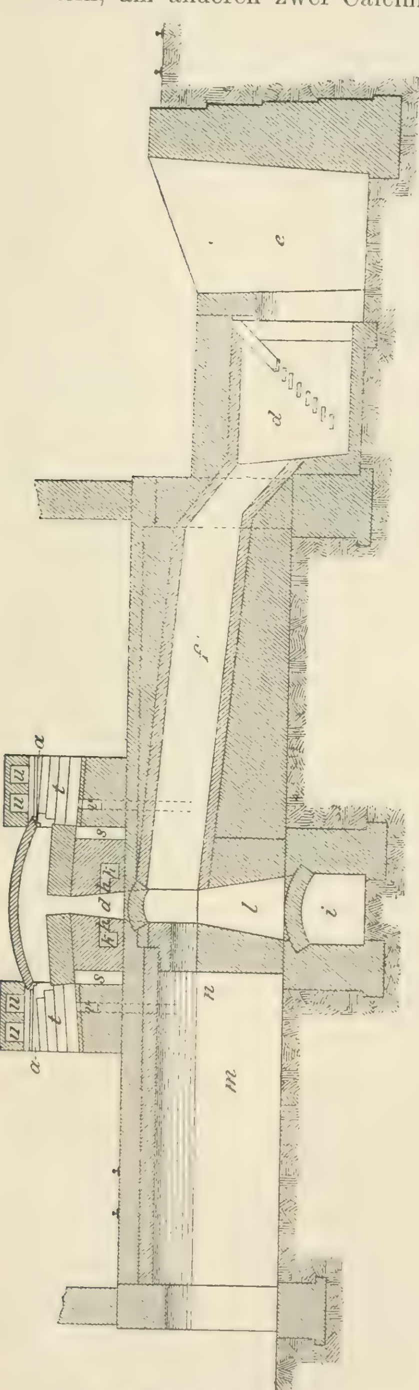


Fig. 230. Schlesischer Muffelofen. Querschnitt durch den Ofen und den Generator.

Die Generatoren liegen ausserhalb des Destillationsgebäudes an einer Schürgrube *e*. Ihre Roste sind mit Wasserkühlung versehen. Von jedem Generator gelangen die Heizgase durch einen Kanal *f* unter den Ofen, strömen durch zwei vertikale Schächte *d* dem Ofeninneren zu und werden unterhalb der Ofensohle bei *h* durch mehrere Schlitze innig mit Luft gemischt. Der Wind wird durch mehrere Ventilatoren in den Kanal *i* gepresst, von wo er durch kleinere Kanäle in jedem Ofen aufsteigt, welche den Schacht des Heizgases ringförmig (*k*) umgeben. Der Gasschacht hat nach unten eine Ver-

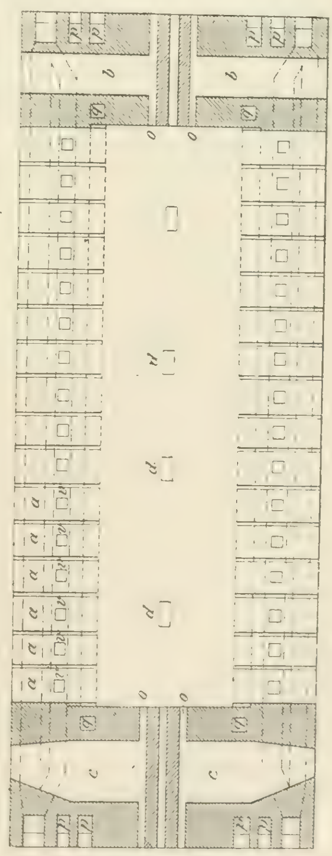


Fig. 231. Schlesischer Muffelofen. Horizontalschnitt durch den Ofen.

längerung l zur Aufnahme von Russ und Aschentheilen. Eine Rösche m, durch einen kurzen Kanal n mit dem Rauchgaskanal verbunden, macht diesen zur Reinigung zugänglich.

Die Flamme durchstreicht den Ofen und die Verbrennungsprodukte gehen hauptsächlich durch die Oeffnungen o in die Temperräume und Calciniröfen und von da durch die Füchse p zum Kamin, theilweise aber auch durch zwei niedrige Essen q in den Hüttenraum.

Auf den Längsseiten des Ofens an der tiefsten Stelle der Ofensohle befinden sich Kanäle s, welche hinter den Kappen offen sind, um die beim Undichtwerden von Muffeln sich bildende Schlacke aufzunehmen.

Diese Oefen sind über vier Jahre im beständigen Betriebe.

Der stückförmige Galmei wird behufs der Zerkleinerung calcinirt, andere Sorten nur des Trocknens wegen; im übrigen beschickt man den Galmei im rohen Zustande, da die Kohlensäure längst ausgetrieben sein soll, wenn in der Muffel die Reduktionstemperatur des Zinkoxyds erreicht wird.

Die Beschickung für einen Ofen (mit 32 Muffeln) besteht aus einer Gattirung von 0,85 ts gerösteter Blende mit 42 bis 45 Proc. Zink, 0,25 ts Stück- und Waschgalmei mit 26 bis 32 Proc. Zink, 0,15 ts Schlammgalmei I mit 20 bis 23 Proc. Zink und 1,05 ts Schlammgalmei II mit 14 bis 16 Proc. Zink, im Ganzen also 2,3 ts Erz, woraus durchschnittlich 490 kgr Rohzink gewonnen werden. Das Gedinge der fünf Arbeiter an jedem Ofen wechselt mit der Zusammensetzung der Beschickung. Bei der vorstehenden erhält der Schmelzer 0,80 M., jeder der beiden Schürer 0,63 M., der erste und zweite Gehilfe 0,40 bezw. 0,31 M. für 100 kg Zink, zusammen also 13,57 M. für eine Charge in 24 Stunden. Die Generatoren verbrauchen durchschnittlich in 24 Stunden 3,35 ts Förderkohle oder auf das Kilogramm Rohzink 6,83 kg. Das Quantum der Reduktionskohle ist in der Quelle (B. u. H. J. Bd. **37**, **1889**, 389 bis 406) nicht angegeben.

Die Muffeln sind aus 1 Th. blauem und 1 Th. weissem Saarauer Thon, 1 Th. Mierower Thon und 4 Th. alten geputzten Muffelscherben hergestellt. Sie sind 56 cm hoch, 15 cm weit und haben eine mittlere Wandstärke von 4 cm. Diese ist am geringsten an der Mündung und nimmt nach dem geschlossenen Ende hin zu, wo auch die lichte Weite um einige Centimeter grösser ist. Die Länge ist verschieden: bei den kürzeren Muffeln an den Gasschächten beträgt sie 1,46 m, bei den übrigen 1,66 m.

e. Die Vorlagen. Auf der Hohenlohe'schen Zinkhütte hat man die Kleemann'sche Vorlage (vrgl. Seite 673) wegen zu umständlicher Wartung gegen die Dagner'sche dreitheilige (in der Figur t) vertauscht. Dieselbe besteht aus drei aufeinander gesetzten Vorlagen, von denen die unterste etwa 15 cm breit und 20 cm hoch ist; bei der zweiten nehmen diese Dimensionen auf 12 zu 10 cm und bei der obersten auf 10 : 10 cm ab. Die Zinkdämpfe treten zuerst in die unterste Vorlage, von da durch eine vorne in der Decke gelegene Oeffnung (12 × 9 cm) in die mittlere, wo die Hauptkondensation stattfindet und dann durch eine hinten in der Decke gelegene Oeffnung (10 × 9 cm) in die obere. Von hier gelangen die Dämpfe entweder in eine Allonge oder, wie auf der Hohenlohe'schen Hütte,

in die Kanäle *u* über den Nischen, durch welche sie in die unter dem Ofen liegenden Kammern abziehen. Auf diesem Wege oxydirt sich das Zink und setzt sich als Oxyd ab; die Muffelgase ziehen dann mit den Verbrennungsgasen vereinigt, zum Kamin. Bei den 12 neuen 1889 erbauten Oefen passiren die Gase von je 6 Oefen vorher auf- und absteigend berieselte Thürme, deren Wasser das mitgerissene Zinkoxyd zurückhält, und durch mit Cindern gefüllte Bassins filtrirt wird.

Das Zink gelangt durch die Oeffnungen aus den oberen Abtheilungen der Vorlage in die untere, aus der es nach Beendigung der Reduktion abgestochen wird. Die aus den Muffeln gezogene Räumasche fällt durch Oeffnungen *v* in Röschen. Sie enthält noch etwa 5 Proc. Zink und 5,48 Proc. Schwefel, wovon 1,1 Proc. auf 2,74 Proc. Schwefelsäure ($CaSO_4$) kommen und 4,38 Proc. an Sulfide gebunden sind.

Um die Zinkverluste, welche durch mangelhafte Kondensation der Zinkdämpfe stattfinden, herabzumindern und zugleich den Zinkhüttenbetrieb den hygienischen Anforderungen mehr anzupassen, hat man in Oberschlesien der Verbesserung der Vorlagen grosse Aufmerksamkeit zugewandt. Zuerst wurde der alte Ballon (die Allonge) verschiedentlich umgestaltet, indem man innere Rohre, Scheidewände, Siebwände anbrachte oder Doppelballons anwandte. Auf den Hugo Henckel von Donnersmark'schen Hütten hat man den stehenden Mielchen'schen Ballon (D.R.P. 18635) eingeführt, in dem sich ein äusserst feiner grauer als Farbmaterial geeigneter Zinkstaub bildet.

Andere Bestrebungen waren darauf gerichtet, die Zinkdämpfe in ausgedehnten Rohr- oder Kanalsystemen als Zinkoxyd aufzufangen. Ausser der bereits beim Betriebe der Hohenlohe-Zinkhütte erwähnten Dagner'schen dreitheiligen Vorlage, hat die Kleemann'sche Vorlage mit Rost besondere Bedeutung erlangt. Die Vorlage hat am vorderen Rückentheile ein Ansatzstück, in dem ein gusseiserner Rost liegt. Auf demselben wird ein Koksfeuer unterhalten, in dem die austretenden Gase verbrennen und nach einem gemeinsamen Sammelrohre abziehen. (D.R.P. 7411; 8121; 12821; 28596). Auf Wilhelminenhütte (den v. Giesche'schen Erben gehörend) bei Schoppinitz hat man seit Einführung dieser Vorrichtung 0,5 Proc. Zink mehr aus den Erzen gewonnen in Form von weissem Zinkoxyd, dessen Zusammensetzung folgende war:

ZnO	88,20
CdO	1,46
PbO	4,44
SO_3	4,12
Mn_3O_4	0,05
Fe_2O_3 und Rückstand	1,50

Die Vorlage enthält an ihrem vorderen Theile ein kleines Spurloch. Sobald aus demselben eine Flamme tritt, muss das Feuer auf dem Roste geschürt werden, da dies ein Zeichen ist, dass der Durchgang der Gase durch die Koksschicht erschwert ist.

Weitere Vorrichtungen zur Beseitigung und Kondensation der Zinkdämpfe sind angegeben von Kosmann (D.R.P. 5923), Recha (D.R.P. 12768), Bugdoll (D.R.P. 11545), Palm (D.R.P. 15116; 16046; 16305).

Hawel trifft eine Anordnung, welche die beistehende Fig. 232 zeigt. Ueber je zwei Vorlagen befindet sich eine Kammer und über den Kammern ein gemeinsamer Abzugskanal. Der Ballon wird mit der Kammer und dem Kanal verbunden, indem er mit Rohrstutzen über Rohrenden geschoben wird, welche in Formsteine der Vorderwand jener eingelassen sind. Das in der Kammer kondensirte Zink

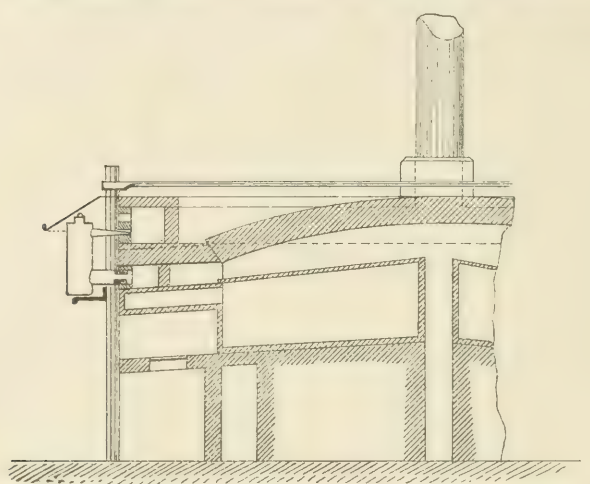


Fig. 232. Vorrichtung zur Kondensation der Zinkdämpfe von Hawel.

fliesst auf dem abschüssigen Boden in die Vorlage zurück, während die Gase in den Abzugskanal gehen, wohin auch die Dämpfe vom Abstechen durch Oeffnungen unter einen Schirm gelangen. Später hat Hawel zwischen Vorlage und Kammer noch eine Düse eingeschaltet, durch deren Verengerung die Zinkdämpfe gezwungen werden sollen, sich zu kondensiren (D.R.P. 57 385, und 61,740).

III. Zinkgewinnung nach der gemischten belgisch-schlesischen Methode.

Dieses gemischte System ist vornehmlich in Westdeutschland gebräuchlich und charakterisirt sich dadurch, dass einerseits Muffeln oder muffelartige Gefässe (ovale Röhren) mit grösserem Fassungsraum, welche nur alle 24 Stunden ein Mal entleert und beschickt werden, frei über dem Feuer liegen.

Diese Muffeln werden wie die belgischen Röhren maschinell durch hydraulischen Druck (von 200 Atmosphären) gepresst. Ihre Dimensionen können naturgemäss denen der schlesischen, ganz aufliegenden Muffeln nicht gleich kommen, und namentlich ihre Länge kann nicht bedeutend von der, der belgischen Röhren abweichen. Sie haben etwa ein Drittheil des Fassungsvermögens jener; indem sie aber in drei Reihen im Ofen liegen, nimmt ein Ofen das gleiche Quantum Beschickung an doppelt so reichem Erz auf. Man sucht also auf der einen Seite das dem belgischen System anhaftende Missverhältniss zwischen der aufgewandten Arbeitskraft beim zwölfstündigen Betriebe zu beseitigen, und auf der anderen die leichtere Handhabung des Röhrenbetriebes beizubehalten. Die Frage ist also, ob der Aufwand an Destillirgefässen und Heizkohlen diese Vortheile

nicht aufhebt. Nach den mitgetheilten Betriebsergebnissen scheint dies durchaus nicht der Fall zu sein.

Die Gesellschaft Berzelius betreibt Oefen mit drei Reihen kleinerer Muffeln über einander. Bei diesem Ofentypus liegt die unterste Muffel wie beim schlesischen Ofen auf der etwas geneigten Herdsohle auf; die oberen beiden haben eine geneigte Lage, so dass sie bequem bedient werden können, und sind hinten und vorne vor den Nischen unterstützt. Das Gas mischt sich unter der Sohle des Ofens mit erhitzter Luft und steigt durch Schächte in der Mittelachse des Ofens auf. Die Flamme streicht bis unter das Gewölbe des Ofens aufwärts, wo sie sich nach beiden Seiten theilt und, die Muffeln umspielend, durch Füchse hinter den Nischen in einen gemeinsamen Kanal fällt, der zur Esse führt. In diesem liegt ein Röhrensystem, in dem die durch regulirbare Schieber eintretende Verbrennungsluft von den abziehenden Verbrennungsprodukten erhitzt wird.

Auf der Hütte der Gesellschaft Berzelius liegen in einem Ofenmassiv 208 derartige Muffeln, welche in der Doppelschicht von 12 Mann bedient werden. Man verarbeitet sehr reine Blende, welche im gerösteten Zustande 52 Proc. Zink enthält. Die Beschickung beläuft sich auf 5,2 ts Erz und 1.664 ts Cinders, indem jede Muffel eine Charge von 25 kg Erz und 8 kg Cinders empfängt. Das Ausbringen in 24 Stunden beträgt ungefähr 2,4 ts Zink bei einem Metallverlust von 10 bis 13 Proc. Zur Gewinnung von einem Kilogramm Zink sind 3,9 kg Heiz- und Reduktionskohle erforderlich. Die Muffeln halten 45 bis 60 Chargen aus.

Zu Stollberg, wo man Galmei und Blende verhüttet, liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Jeder der sechs Oefen daselbst enthält 240 Muffeln. Die Jahresproduktion beträgt 8000 ts Zink.

Zu Letmathe in Westfalen heizt man die mit 30 Ovalmuffeln von 1,4 m Länge in drei Reihen versehenen Oefen, früher mit Rostfeuerung. Als vierte Reihe liegen unter den Muffeln 10 Schutzröhren, welche über der Feuerung Luft zur Rauchverbrennung zuleiten. Zur Verarbeitung gelangen Iserlohner, steirische und schwedische Blende und Galmei mit hohem Eisengehalt. Für 1000 kg Erze sollen 1300 kg Heizkohlen und 330 kg Cinders verbraucht werden und der Zinkverlust soll 10 bis 18 Proc. betragen. Ein in Betrieb befindlicher grösserer Gasofen soll in jeder Beziehung vortheilhafter arbeiten. (D. **235**, 221).

In Cornwallis entwickelten sich aus den belgischen Röhrenöfen die von Borgnet konstruirten cornwaller Oefen, welche 120 muffelartige Gefässe von 1,27 m Länge, 20 cm Weite und 27,5 bis 32,5 cm Höhe in sechs Reihen übereinander enthalten. Die der vier unteren Reihen haben einen doppelten Boden zum Einführen von Luft. Jeder Ofen hat fünf transversale Feuerungen. Die hintere Mauer, welche die Muffeln trägt, besteht aus 7 Reihen grosser Formziegel über einander, die Ofenbrust ist aus einem Rahmenwerk von gusseisernen Säulen und Platten zusammengesetzt, um die Muffeln vorne zu stützen.

Ein derartiger Ofen mit 7 transversalen Feuerungen verhüttete in einer Charge 3,2 ts Mischerze (50 bis 51 Proc. Zink) mit 1,55 ts Reduktionskohle, und einen Aufwand von 7,68 ts Feuerkohlen. Das Ausbringen betrug 1,25 bis 1.30 ts Rohzink, so dass auf 1 kg Zink etwa 7 kg Kohle kommen. (B. H. Z. **1878**, 388).

IV. Verschiedene Methoden, das Zink durch Destillation zu gewinnen.

1. Die englische Methode. Die destillatio per descensum war früher in England allgemein gebräuchlich, aber dieses Verfahren, welches Percy 1848 zu Swansea und 1859 zu Neath in Ausübung fand, ist wegen seines bedeutenden Kohlenaufwandes an ersterem Orte nach R. Chandler durch die belgische Röhrendestillation verdrängt worden (B. H. Z. **1884**, 397). Percy giebt die Gestehungskosten für die Tonne Zink in den Jahren 1857 bis 1859 auf 440 Mark (22 Pfund St.) an. Trotzdem scheint es (Eisenzeitung 1888, No. 23 u. 24), als ob das Verfahren in England noch nicht ganz ausgestorben ist.

Zur Destillation dienen 4 Fuss hohe, aus Stourbridge Thon angefertigte, innen glasirte Tiegel. Dieselben finden je 3 zu beiden Seiten der Feuerung im oberen Stockwerk eines achteckigen Ofens Platz. Der Deckel wird auflutirt und ein mit Chamotte ausgekleidetes Rohr von Eisenblech in einer Oeffnung im Boden des Tiegels befestigt, durch welches die Zinkdämpfe nach unten streichen, sich verdichten und als stalaktitenartige Massen in einem Wasserbehälter ansammeln. Eine Beschickung von 20 Ctr. abgerösteter Blende gab nach Percy in 67 Stunden 6 bis 8 Ctr. Zink bei einem Aufwande von 170 Ctr. Kohlen.

2. Das alte Kärnthner Verfahren, nach welchem man sich zur Zinkgewinnung thönerner, im Destillationsofen senkrecht stehender Röhren bediente, aus denen die Zinkdämpfe wie beim englischen Tiegelprocess nach unten entwichen, war im Beginne dieses Jahrhunderts zu Delach bei Greifenburg in Kärnthen in Ausübung und ist jetzt längst verlassen.

Es sind aber seitdem viele Versuche gemacht worden, durch Anwendung von stehenden Röhren oder Muffeln die Idee eines kontinuirlichen Betriebes bei der Zinkdestillation zu verwirklichen, dergestalt, dass am oberen Ende die Chargirung etwas tiefer das Abziehen der Zinkdämpfe in eine Vorlage und am unteren Ende die Entleerung der Rückstände stattfindet.

Binon und Grandfils (D. **235**, 222) lassen die eisernen Röhren, deren zwölf in einer Reihe angeordnet sind, oben und unten aus dem Ofen hervorragen. Oben werden sie mit einem Thonpfropf geschlossen und unten durch Lutirung in einer gusseisernen Zarge mit einem feststehenden Maulstück zum Entleeren verbunden. Im oberen Theile sollen die Zinkdämpfe in eine horizontal angesetzte Vorlage abziehen. Ein von Chenhall in Morriston angegebener Apparat ist ähnlich konstruirt (Oesterr. Ztschr. **1880**, 462).

Nach der Anordnung von Grützner und Köhler (D. R. P. 58026, 1889) bilden vier bis sechs in einem Zinkdestillirofen stehende Retorten, welche von den Heizgasen umspült werden, einen Block. Baffrey sucht das Problem in der Weise zu lösen (D. R. P. 53920), dass er die Muffeln in schräger Stellung radial um einen Schachtofen anordnet. Dieselben münden oberhalb der Windformen und die Zinkdämpfe sollen unter der geschlossenen Muffelmündung in Vorlagen abgezogen werden.

Raffination des Rohzinks.

Das durch Destillation gewonnene Zink ist immer mit grösseren oder geringeren Mengen fremder Metalle, namentlich durch Blei und Eisen verunreinigt, ausserdem finden sich aber noch Antimon, Arsen, Cadmium, Kupfer, Silber, Wismuth, und wenn das Zink aus Blende gewonnen ist, auch Schwefel. Im Allgemeinen pflegen die aus Galmei hergestellten Zinksorten reiner zu sein als die aus Blende gewonnenen, weil mit der Blende mehr fremde Schwefelmetalle vergesellschaftet vorkommen, und weil die geröstete Blende eine höhere Reduktionstemperatur verlangt. Ebenso pflegt das im Beginn der Destillation bei verhältnissmässig niedriger Temperatur übergehende Zink reiner zu sein, als das gegen Ende bei gesteigerter Hitze gewonnene.

Vielfach wird die Raffination des Rohzinks durch einfaches Umschmelzen bewirkt, indem man das Zinkbad bei mässiger Hitze längere Zeit ruhig stehen lässt. Hierbei gehen schwerere Metalle und Metalllegirungen wie Blei, stark eisenhaltiges Zink (Hartzink) durch Saigerung zu Boden und bleiben beim Ausschöpfen als Bodenzink zurück. Ein Theil der verunreinigenden Metalle oxydirt sich und sammelt sich mit Schwefelzink und den mechanischen Verunreinigungen an der Oberfläche, wo sie mit Zinkasche (Zinkoxyd) gemischt abgezogen werden. Von letzterem bildet sich um so mehr, je höher die Temperatur des Bades ist. Die schwerer oxydirbaren Metalle, Antimon und Arsen, können durch Einrühren von Chlormagnesium als Chloride abgeschieden werden.

Aus den Galmei-Erzen werden oft sehr reine Zinksorten gewonnen. So lange man in Oberschlesien fast nur Galmei verarbeitete, begnügte man sich damit, das Zink in gusseisernen, durch die abgehende Hitze der Zinkdestilliröfen geheizten Kesseln umzuschmelzen, öfters umzurühren und die Krätzen abzuziehen. Zuletzt liess man das Hartzink, welches sich in Berührung mit dem eisernen Gefäss bildete, absitzen und schöpfte die reineren Partien aus. Je mehr aber die Verarbeitung der Blende zunahm, und je grössere Mengen Zink zu Blech ausgewalzt wurden, desto mehr ging man dazu über, das Zink in Flammöfen zu raffiniren, um ein reineres Zinkraffinat zu erhalten, da Blei und Eisen die Dehnbarkeit des Zinks sehr beeinträchtigen.

Auf der Hohenlohe-Zinkhütte wird das Zink jetzt grösstentheils in dem damit verbundenen Walzwerke raffinirt. Die Raffiniröfen (Fig. 233, 234 u. 235) sind 6 m lang und 3,2 m breit. In den an der einen Breitseite zwischen zwei Feuerungen *a* liegenden Kanal *b*, der schräg zur Herdsohle abfällt, wird das Zink zum Einschmelzen eingesetzt und sammelt sich auf der zum Sumpfe *e* hin etwas geneigten Herdsohle an. Die Flamme schlägt durch den Ofen nach vorn und geht durch zwei Oeffnungen *c* im Gewölbe in einen eisernen Kanal, der zur Esse *d* führt. Der Ofen fasst gegen 30 ts. Die Krätzen werden oben abgezogen und alle 12 Stunden 5 ts ausgeschöpft und ebensoviel Rohzink nachgesetzt, welches 3 bis 4 Proc. Blei enthält. Das Blei sammelt sich vermöge seines hohen Volumgewichtes im Sumpfe an und wird alle acht Tage beseitigt, wozu zwei Apparate dienen. Der eine ist ein cylindrisches Gefäss, welches in das Metall-

bad eingesenkt wird. Oeffnet man nun ein mit Lehm verschmiertes Loch im Boden, so steigt das Blei in dem Gefässe auf und wird herausgehoben. Der andere Apparat ist die sogenannte Bleipumpe, aus einem Rohre bestehend, in dem sich eine drehbare archimedische Schnecke befindet. Beim Gebrauch des Apparates fliesst das aufsteigende Blei durch ein seitliches Rohr ab.

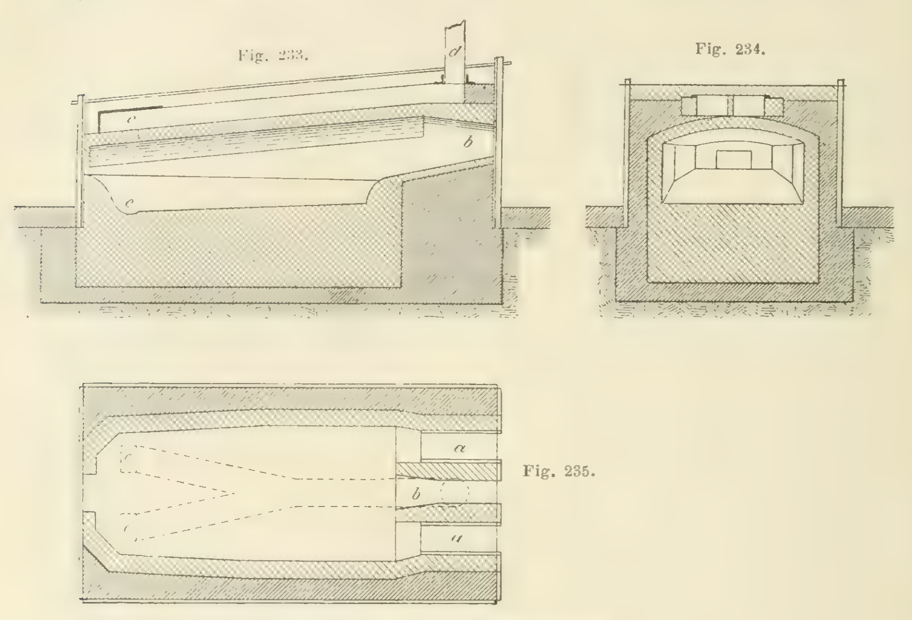


Fig. 233, 234 u. 235. Zinkraffinirofen.
Längsschnitt, Querschnitt und Horizontalschnitt.

Das Blei wird in einem Kessel von 4 bis 5 ts Fassungsraum eingeschmolzen und in ähnlicher Weise wie bei der Zinkentsilberung durch Abkühlen des Metallbades und Abheben des sich bildenden Zinkschaumes entzinkt (vrgl. Seite 491).

Im Durchschnitt enthält das Zinkraffinat noch

1,07 Proc. Blei.
0,02 „ Eisen.
0,04 „ Schwefel.

Die Gewinnung des Zinks in Schachtöfen. Seit Anfang der sechziger Jahre sind manche Versuche gemacht worden, und zahlreiche Vorschläge sind aufgetaucht, um statt der von aussen geheizten Gefässe Schachtöfen zur Zinkgewinnung zu benützen und dieselbe kontinuirlich zu gestalten. Man suchte auf diese Weise den grossen Brennstoffaufwand und die Höhe der Metallverluste zu vermeiden, sowie die kostspieligen Destillirgefässe zu umgehen. Alle Bemühungen haben indessen kein praktisches Resultat zu Tage gefördert, so dass es unterbleiben kann, auf die einzelnen Versuche und Vorschläge (D. R. P. 11197 [Harmet]; 14497 [Kleemann]; 15992 [Keil]; 19127, 51681 [Westmann]; 48449 [Glaser]; 51208 [Walsh]; 48612 [Rigaud]; B. H. Z. **1881**, 6 [Gillon]; D. P. J. **224**, 179 [Clerk]) selbst näher einzugehen.

Anfangs ging man darauf aus, die im Schachtofen durch Reduktion entstehenden Zinkdämpfe im metallischen Zustande zu kondensiren; später tauchten auch Projekte auf, welche nur die Gewinnung von Zinkoxyd in's Auge fassten. Ein Aequivalent Zinkoxyd verlangt zur Reduktion nach Favre und Silbermann 85430 Cal.; der Kohlenstoff, indem er zu Kohlenoxydgas verbrennt, liefert nur

30150; die fehlenden 55280 werden beim Arbeiten in der Muffel durch die äussere Erhitzung beigebracht; im Schachtofen müssen sie durch Verbrennung im Apparate erzeugt werden. Für die Bildung von Kohlensäure bei der Reduktion ($ZnO + CO = Zn + CO_2$) ist keine wirkliche Ersparniss an Wärme in Rechnung zu stellen, da durch die glühenden Kohlen wieder eine Reduktion ($CO_2 + C = 2CO$) stattfindet. Wie sehr nun die Verhältnisse in den geschlossenen Destillationsgefässen und im Schachtofen verschieden sind, erhellt ohne weiteres aus den Analysen ihrer Gase am Orte der Reduktion. Ferd. Fischer fand folgende Zusammensetzung der aus den Röhren der belgischen Zinköfen zu Lethmate strömenden Reduktionsgase (D. P. J. Bd. **237**, 389):

	CO_2	CO	C_2H_4	H	N
Kurz vor Beginn der Destillation	15,58	38,52	4,17	41,70	Spur
Bei Beginn der Dest., obere Reihe	0,48	—	—	—	—
Bei vorgeschritt. Dest., „ „	1,06	92,16	Spur	5,32	1,01
Bei Beginn der Dest., untere Reihe	0,11	97,12	Spur	1,83	0,41
Bei vorgeschritt. Dest., „ „	1,10	—	—	—	—
Bei fast beendeter Dest.	0,82	98,04	—	0,72	Spur

ein Resultat, welches durch andere Beobachtungen bestätigt wird.

Ganz anderer Art sind bei Schachtöfen, welche mit Koks geheizt werden, die in verschiedenen Höhen auftretenden Reduktions- und Verbrennungsgase:

	In der Höhe der Formen.	0,994 m über den Formen.	4,393 m über den Formen.
CO	25,34 Vol. Proc.	31,83 Vol. Proc.	33,59 Vol. Proc.
CO_2	11,58 „ „	2,77 „ „	0,57 „ „
C_2H_4	—	—	—
H	—	—	—
N	60,70 „ „	63,59 „ „	64,66 „ „

Das Gelingen der Zinkreduktion in Schachtöfen steht ausser Frage, wenn die erforderliche Menge Brennstoff aufgewandt wird; die Kohlensäure in den Schachtofengasen wird aber unter allen Umständen einen grossen Theil des reducirten Zinks beim Aufsteigen im Schachte wieder oxydiren, denn die Zinkdämpfe können der Einwirkung der Kohlensäure nicht rasch genug (durch Abkühlung) entzogen werden. Hierbei wirkt auch das in der Verbrennungsluft enthaltene Wasser (ca. 0,5 Gew. Proc.) mit. Eine weitere Schwierigkeit bei der Kondensation des Zinks bietet die starke Verdünnung der Gase. Im Schachtofen ist etwa das dreifache Quantum Kohle aufzuwenden wie in der Muffel. Ein Theil dient zur Reduktion des Zinks, die beiden anderen werden mit Luft (21 Vol. Proc. O: 79 Vol. Proc. N) verbrannt, wobei — wenn nur Kohlenoxyd gebildet wird — auf 2 Vol. desselben ungefähr 4 Vol. Stickstoff kommen, also im Ganzen mindestens sieben Mal so viel Gase auf die gleiche Menge Zink wie in der Muffel. In der That wurden selbst bei möglichst raschem Abziehen und Abkühlen der Gase immer viel Zinkoxyd und Zinkstaub erhalten. Endlich ist ein eigentliches Fliessen der Beschickung wegen des hohen Kohlenzuschlages nicht möglich und damit ein kontinuirlicher Betrieb mindestens sehr erschwert.

Nach dem Vorstehenden wird der Metallverlust im Schachtofen nicht geringer, sondern eher bedeutender sein als in Destillirgefässen. Der beträchtliche Aufwand für die letzteren würde allerdings vermieden, was aber die ökonomische Seite hinsichtlich der Kosten des Brennmaterials anlangt, so wird nach den Untersuchungen von Rösing (Zeitschr. f. B. H. Salw. **1891**, Bd. 38, 219) auch hier eine Ersparniss sehr in Frage gestellt. Derselbe findet, indem er den Wärmeverbrauch eines Zinkschachtofens ermittelt, dass bei Verhüttung eines Oberschlesischen Erzes mit 24 Proc. Zinkoxyd (19 Proc. Zn) und 12 Proc. Zinkcarbonat (6 Proc. Zn) (bei einem Ausbringen von 20 Proc.) zur Erzeugung von 100 kg Zink 553534 Cal. aufzuwenden sind, welche mindestens 273 kg Koks im Werthe von 2,73 M. erfordern. Dem gegenüber steht ein thatsächlicher Verbrauch (Durchschnitt der sämmtlichen Oberschlesischen Hütten im Jahre 1888) von 1047 kg geringer Steinkohle und Cinder für 100 kg Zink im Werthe von 2,44 M. In Wirklichkeit würde sich indessen im Schachtofen der Brennstoffaufwand für 100 kg Zink wesentlich höher stellen, da die günstigen Annahmen des Kalküls hinsichtlich des Ausbringens von 20 Proc. Zink — für Oberschlesien beträgt der Gesammtdurchschnitt des Ausbringens aus Muffeln 1888 nur 15,3 Proc. — nicht erreichbar sind.

Es ist demnach wenig Aussicht für die rationelle Gewinnung von metallischem Zink in Schachtöfen vorhanden. Die Schwierigkeiten sind in den Eigenschaften

des Zinks begründet, namentlich in seiner Leichtflüchtigkeit sowie seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, und sie werden sich kaum durch Aenderungen der Ofenform überwinden lassen. Zinkoxyd in Schachtöfen herzustellen ist möglich, wie schon die Bildung von Gichtschwamm und zinkoxydhaltigem Flugstaub bei der Verhüttung von zinkhaltigen Eisen- und Bleierzen zur Genüge beweist. Es kann auf diese Weise ein sehr reiches bis gegen 80 procentiges Zinkerz gewonnen werden, welches sich leicht in Gefässöfen behandeln lässt. Es muss aber sehr in Frage gestellt werden, ob diese der Reduktion vorhergehende Anreicherung des Zinkoxyds mit Vortheil auf eigentliche Zinkerze angewandt werden kann, oder ob sie sich nur auf die Gewinnung von Zink als Nebenprodukt bei der Verhüttung von Erzen auf andere Metalle beschränken muss.

Statistisches über das Zink. Der Menge nach nimmt das Zink unter den unedlen Metallen den dritten, dem Werthe nach den vierten Platz ein. Gegenwärtig werden etwa 360 000 ts im ungefähren Werthe von neunzig Millionen Mark erzeugt.

In den letzten 30 Jahren hat sich die Weltproduktion mehr als verdreifacht, sie betrug in Tonnen:

	1860	1870
Oberschlesien	40 354	36 518
Rheinprovinz und Westfalen	8 592	18 006
Vieille Montagne	29 925	48 112
Andere belgische Hütten	9 114	14 476
Spanien	1 777	3 048
Frankreich	—	500
England	6 104	16 000
Polen	1 500	3 625
Australien	1 500	1 000
	98 866	141 285

und wird von Merton wie folgt in Gross-Tonnen angegeben:

	1880	1885	1888	1891
Rheinland und Belgien	98 830	129 754	133 245	139 695
Schlesien	64 459	79 623	83 375	87 080
Gross-Britannien	22 000	23 099	26 633	29 410
Frankreich und Spanien	15 000	14 847	16 140	18 360
Polen	4 000	5 019	3 785	3 760
Oesterreich	2 520	3 890	3 829	6 440
Europa	206 809	256 232	267 007	284 745
Vereinigte Staaten v. Nordamerika	20 749	36 339	49 922	71 756
Australien	3 199	4 000	5 000	6 000
	230 757	296 571	321 929	362 501

Die vorstehende Tabelle, zum Theil auf Schätzung beruhend, ist weder erschöpfend noch überall genau, wie die Vergleichung mit den im Folgenden gegebenen officiellen statistischen Daten zeigt. Es geht aber klar daraus hervor, dass auf die vier Länder Deutschland, Belgien, die Vereinigten Staaten v. N.A. und Gross-Britannien neun Zehntel der gesammten Zinkproduktion entfallen, und dass speciell Deutschland etwa vier Zehntel alles Zinks liefert.

Die Förderung Deutschlands an Zinkerzen zeigt folgende Entwicklung:

	Menge der Zinkerze in metr. Tonnen	Werth der Zinkerze in 1000 Mark.
1852	243 339	10 276
1862	333 600	19 063
1870	366 780	6 946 (?)
1875	467 953	12 685
1880	632 896	29 223
1885	680 655	28 536
1890	759 437	23 416
1891	793 544	24 954

Im Jahre 1852 wurden 37 447 ts und 1862 59 765 ts Rohzink erzeugt. Seit 1872 hat sich die Zinkproduktion und der Zinkverbrauch in Deutschland, ebenso wie der Export an Rohzink und Blechen verdoppelt, während der geringe Import fast stationär geblieben ist:

Jahr	Produktion ts	Import		Export		Verbrauch an Zink	
		Blockzink ts	Bleche ts	Blockzink ts	Bleche ts	im Ganzen ts	auf den Kopf der Bevölkerung kg
1872	58 386	5200	1050	29 038	7 950	27 648	0,68
1873	62 755	3510	1045	33 410	6 250	30 322	0,74
1874	70 426	4527	2207	35 655	9 482	32 023	0,79
1875	74 337	4380	3252	36 929	10 482	34 558	0,81
1876	83 227	5959	2119	42 745	7 905	40 655	0,95
1877	94 996	4873	1226	43 744	9 871	47 480	1,11
1878	94 954	3816	1635	44 441	10 751	45 213	1,06
1879	96 757	3605	1031	54 928	11 251	35 234	0,82
1880	99 646	3990	115	40 622	12 525	50 604	1,12
1881	105 478	4238	156	59 963	18 276	31 633	0,69
1882	113 418	4395	148	56 478	14 270	47 213	1,04
1883	116 854	4475	91	54 937	16 505	49 978	1,10
1884	125 276	4519	73	56 995	16 273	56 600	1,25
1885	129 098	4000	81	68 432	16 632	48 115	1,03
1886	130 854	4574	221	65 372	16 858	53 419	1,14
1887	130 494	4585	119	65 258	18 153	51 787	1,05
1888	133 224	6063	184	59 104	14 926	65 441	1,39
1889	135 974	7821	217	59 981	14 084	69 947	1,49
1890	139 266	8625	81	57 427	16 178	74 367	1,50
1891	139 353	7969	41	57 873	15 489	74 001	1,50

Die deutsche Produktion an Zink entfällt fast ganz auf Preussen, wo sie sich auf zwei Gebiete: Oberschlesien und Rheinland-Westfalen vertheilt. Letzterer Bezirk hat seinen Aufschwung erst seit der Mitte dieses Jahrhunderts genommen. Es producirten:

	Oberschlesien Tonnen	Rheinprovinz und Westfalen Tonnen	Zusammen Tonnen
1860	40 354	8 592	48 946
1870	36 518	18 006	54 524
1880	65 357	34 052	99 409
1885	80 672	48 426	129 098
1890	88 814	50 242	139 056

Ausser der Produktion an metallischem Zink (Gusszink und Zinkstaub) führt die Statistik noch Zinkvitriol und gemischten Vitriol auf:

Produktion an

	Zinkvitriol metr. ts		Zink- und Nickelvitriol metr. ts
1873	707	1883	992
1875	550	1885	1130
1880	812	1889	2685
1882	759	1890	3769 im Werthe von 243 000 Mark.

Die Zinkgewinnung Belgiens (in metr. Tonnen) zeigt nach officiellen Angaben folgende Entwicklung:

1845 . . .	7 221	1885 . . .	80 298
1850 . . .	14 808	1887 . . .	80 468
1860 . . .	32 027	1888 . . .	80 675
1870 . . .	45 754	1889 . . .	82 526
1880 . . .	59 880	1890 . . .	82 701
1882 . . .	71 565		

Die bedeutendste belgische Gesellschaft ist die Vieille Montagne, welche 1837 gegründet wurde. Damals betrieb sie zwei Zinkhütten, deren Zahl sich aber

im Laufe der Zeit durch Konsolidation mit konkurrirenden und Erbauung von neuen Werken beträchtlich vermehrte. Dementsprechend wuchs auch die Produktion. Dieselbe betrug:

Jahr	Tonnen Zink	Jahr	Tonnen Zink
1837	1 833	1850	9 180
1838	2 540	1860	29 925
1839	3 396	1870	48 112
1840	3 631	1882	35 940
1845	5 914	1888	52 446

Von den verhütteten Zinkerzen (gegenwärtig ca. 240 000 ts im Jahre) wird nur ein geringer Theil in Belgien gewonnen:

Jahr . . .	1850	1860	1870	1880	1890
Tonnen . .	7 308	17 284	15 783	23 080	10 370 ts

die grössere Menge dagegen aus Frankreich, Deutschland, Spanien, Italien, Griechenland, Schweden, Algier u. s. w. eingeführt.

Die Zinkproduktion hat in den Vereinigten Staaten von N. A. einen ganz bedeutenden Aufschwung genommen. Seit 1873, wo erst 7 343 Short tons erzeugt wurden, hat sich die Menge ungefähr verzehnfacht. Die folgende Tabelle zeigt zugleich den Zinkhandel und den Verbrauch an diesem Metalle:

Jahr	Produktion Sh. ts	Import Blockzink	Import Bleche	Export Blockzink und Bleche	Verbrauch Sh. ts
1875	15 833	1 017	3 660	19	20 491
1880	23 239	4 046	2 035	684	28 636
1885	40 688	1 758	920	51	43 366
1886	42 641	2 150	546	459	44 878
1887	50 340	4 194	463	68	54 929
1888	55 903	1 913	148	31	57 933
1891	71 756	—	—	—	—

Die Zinkproduktion der Vereinigten Staaten koncentrirt sich auf wenige Distrikte. Es erzeugten:

	1888	1891
Illinois	22 445 Sh. ts	— ts
Kansas	10 432 „ „	20 274 „
Missouri	13 465 „ „	— „
Oestliche und Westliche Staaten	9 561 „ „	— „
	55 903 Sh. ts	

Rohzink aus dem Westen hatte in den Jahren 1875 bis 1888 zu New-York folgende Preise:

Jahr	Höchster Preis Cts. d. engl. Pfd.	Höchster Preis Pfg. d. kg	Niedrigster Preis Cts. d. engl. Pfd.	Niedrigster Preis Pfg. d. kg
1875	7,40	68,5	6,20	57,4
1880	6,75	62,5	4,65	43,1
1885	4,62	42,8	4,00	37,0
1888	5,37	49,7	4,50	41,7

Gross-Britanniens eigene Produktion an Zink ist verhältnissmässig nur unbedeutend, so dass der grösste Theil des Verbrauches durch Einfuhr gedeckt werden muss:

Jahr	Produktion von Rohzink	Einfuhr		Ausfuhr von Zinkblech und Schrot	Verbrauch
		von Rohzink	von Zinkwaaren		
	Engl. ts	Engl. ts	Engl. ts	Engl. ts	Engl. ts
1870	3 936	19 921	9 361	7 345	25 873
1875	6 713	22 638	15 232	4 858	39 725
1880	7 162	33 301	16 677	8 023	49 117
1881	15 947	46 079	19 303	7 743	73 586
1885	9 778	60 129	19 664	7 688	81 683
1890	8 582	56 205	17 543	8 201	74 120

Russland erzeugt nur im Zarthum Polen Zink, von dem ein Theil über Stettin auf dem Seewege nach Petersburg geht und so in der Ausfuhr wie in der Einfuhr erscheint. Die eigene Produktion deckt den Bedarf bei weitem nicht und Konsum und Import, hauptsächlich aus England und Deutschland stammend, ist in starkem Wachsthum begriffen:

	Produktion in metr. Tonnen
1833—1842 . . .	2 309
1843—1852 . . .	2 681
1853—1862 . . .	1 592
1863—1872 . . .	3 018
1877 . . .	4 631
1880 . . .	4 387
1885 . .	4 567
1887 . .	3 952
1888 . . .	4 202
1889 . . .	3 686
1891 . . .	3 760

	Einfuhr in metr. Tonnen
1887 . . .	787
1888 . . .	1 382
1889 . . .	3 990
1890 . . . (11 Monate)	5 127

Ueber die Produktion verschiedener anderer europäischer Staaten, sowie deren Einfuhr und Ausfuhr mögen folgende Daten ein Bild geben:

Oesterreich:

	Zinkgewinnung
1880 . . .	3 556 ts
1885 . . .	3 949 „
1888 . . .	4 001 „
1889 . . .	4 840 „
1890 . . .	5 486 „
1891 . . .	6 440 „

Ungarn:

	Zinkgewinnung
1875 . . .	513 ts
1880 . . .	554 „
1883 . . .	205 „

Seitdem ist die Zinkgewinnung eingestellt worden.

Oesterreich-Ungarn:

	Einfuhr	Ausfuhr
1880 . . .	6 905 ts	546 ts
1885 . . .	14 074 „	770 „
1888 . . .	9 523 „	793 „
1889 . . .	11 276 „	1 168 „
1890 . . .	10 163 „	809 „

Frankreich:

	Zinkgewinnung	Einfuhr	Ausfuhr
1880 . . .	16 200 ts	47 540 ts	31 245 ts
1885 . . .	15 108 „	32 370 „	33 214 „
1880 . . .	19 372 „	51 560 „	29 356 „

Frankreich wird hauptsächlich von Belgien aus mit Zink versorgt; es erzeugt im eigenen Lande 30 bis 45 Proc. seines Verbrauchs.

Spanien:

	Zinkgewinnung
1864 . . .	1 491 ts
1880 . . .	4 226 „
1884 . . .	6 843 „

Verwendung des Zinks. Das Zink als Blech dient zur Anfertigung von Gefässen und Geräthen, zur Herstellung von Röhren, Rinnen, Badewannen u. drgl., überhaupt in weitem Umfange zu Bauzwecken, vorzüglich zu Dach- und Wandbekleidungen der Häuser, zu Wetterlutten in Bergwerken; auch zu Schiffsbeschlägen. Gusszink findet ausgedehnte Verwendung in der Architektur zu Firstgallerien, Säulen, Ornamenten u. drgl., zu Figuren, Kronleuchtern, insbesondere zu Lampenfüssen, welche Gussartikel durch galvanisches Verkupfern bronceähnlich gemacht werden; überhaupt zur metallenen Kleinplastik in weitestem Umfange als Ersatz für den theuren Bronceguss. Zink wird zu Druckplatten, zu Platten in galvanischen Batterien gebraucht, zu Emballagen, zu Zinkstanzarbeiten und in grossen Mengen zum Verzinken (Galvanisiren) des Eisens. Es findet Anwendung in der Papierfabrikation zum Satiniren, in der Zinkographie etc. Ferner ist das Zink ein Bestandtheil verschiedener sehr wichtiger Legirungen (vrgl. diese). Zinkpräparate spielen eine grosse Rolle, namentlich Zinkweiss als Anstrichfarbe, Zinkvitriol und Zinkchlorid als Konservirungsmittel für Holz. Ferner finden Zinkpräparate Verwendung bei der Zeugdruckerei, Feuerwerkerei und in der Medicin. Zinkstaub wird als wichtiges Reduktionsmittel gebraucht, z. B. bei der Anilingewinnung.

Cadmium.

Geschichtliches. Das Cadmium ist das erste Metall, welches nicht in seinem Erze, sondern in einem Hüttenprodukte gefunden worden ist. Es wurde 1818 fast gleichzeitig von Herrmann und Stromeyer entdeckt; ersterer fand es in oberschlesischem Zinkoxyde, hielt aber den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fallenden gelben Niederschlag für Arsen; letzterer untersuchte es genauer und gab ihm auch seinen Namen nach dem lateinischen cadmia (der graue Hüttenrauch, auch Galmei).

Eigenschaften. Cadmium (Cd, A.G. 112, V.Gew. 8,6 bis 8,8) ist zinnweiss, stark glänzend, von krystallinisch dichtem Gefüge mit hackigem Bruch, weich, dehnbar, geschmeidig und knirscht beim Biegen wie das Zinn. Es krystallisirt in Gestalten des regulären Systems. Weit zäher wie Zink, lässt es sich leicht walzen und zu Draht ziehen. Das Cadmium schmilzt bei 320° C. und hat die Eigenschaft, den Schmelzpunkt von Wismuth, Blei, Zinnlegirungen auffallend tief zu erniedrigen. Bei 720° C. (nach Becquerell) oder erst bei 860° C. (nach Deville und Troost) siedet es und verflüchtigt sich als orangegelber Dampf, welcher, ebenso wie wie das Metall beim Erhitzen, zu amorphem, braunem, selbst in der Weissglut unschmelzbarem Cadmiumoxyd (CdO) verbrennt. Dieses zieht an der Luft Kohlensäure an und ist durch Kohlenstoff leicht reducirbar. Cadmium zerlegt Wasser, wenn beide Körper bei Glühhitze dampfförmig aufeinander einwirken. Das Metall ist in Salz und Schwefelsäure und sehr leicht in Salpetersäure löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Zink vollkommen ausgefällt. Alle in Wasser und Säuren löslichen Cadiumverbindungen sind giftig. Schwefelwasserstoff schlägt aus sauren Lösungen schön gelbes Schwefelcadmium (CdS) nieder. Im übrigen steht das Cadmium in seinem ganzen Verhalten dem Zink sehr nahe.

Erze und Vorkommen derselben. Das Cadmium gehört zu den weniger häufigen Metallen. Mit Schwefel verbunden kommt es als Greenockit (CdS) mit 77,8 Proc. Cadmium zwar für sich an einigen Orten vor; gewonnen wird das Metall aber nur aus den Zinkerzen, deren häufiger Begleiter es ist, sowohl der Zinkblende als Schwefelcadmium, wie des Galmeis als Cadmiumcarbonat.

Schlesischer Galmei enthält bis zu 5 Proc. Cadmium, selten mehr, der von Wiesloch über 2 Proc. In der Zinkblende von Přzibram finden sich 1,8 Proc., in der Blende von Oberharz 0,35 bis 0,8 Proc.

Gewinnung des Cadmiums.

Das eigentliche Rohmaterial für die Cadmiumgewinnung ist der bei Verhüttung cadmiumhaltiger Erze zuerst übergehende, braungefärbte Zinkrauch. Derselbe enthält neben Zinkoxyd und etwas Zinkstaub bis zu 30 Proc. Cadmiumoxyd (und Carbonat). Gewöhnlich erfolgt die Herstellung des Metalls auf trockenem Wege, so zu sagen durch wiederholte fraktionirte Destillation von Cadmium und Zink, bis das erstere die genügende Reinheit erlangt hat. Diese Methode bietet, wegen des niedrigen Destillationspunktes des Cadmiums keinerlei Schwierigkeiten; es kann aber auch mit Vortheil der nasse Weg eingeschlagen werden.

Gewinnung des Cadmiums auf trockenem Wege. Zu Engis in Belgien benutzt man nach Stadeler (D. 173, 286) den Zinkrauch der Allongen (poussières des allonges) mit 20 bis 30 Proc. Cadmium, der mit dem Zinkrauch aus den Vorlagen (poussières des tubes), welches nur 0,5 Proc. Cadmium enthält, gemischt wird. Das Gemenge wechselt im Cadmiumgehalt zwischen 1 bis 3 Proc. Man passt im ersten Stadium der Destillation den Augenblick ab, wenn die an der Allonge brennende bräunliche Flamme in Blauweiss umschlägt. Alsdann wird die Allonge entfernt, weil sonst zu viel metallisches Zink übergeht, was die spätere Reingewinnung des Cadmiums beeinträchtigt. Wenn sich 15 000 bis 20 000 kg Zinkrauch gesammelt haben, schreitet man zur Verarbeitung in einem Lütticher Zinkofen von kleineren Dimensionen, der 15 in drei Reihen angeordnete gusseiserne Röhren mit ebensolchen Vorlagen und Allongen enthält. Den Gebrauch von thönernen Röhren hat man aufgegeben, weil der sehr flüchtige Cadmiumdampf sie durchdrang, was zu bedeutenden Verlusten führte. Der Zinkrauch wird in die Röhren eingeführt und alle 12 Stunden eine neue Ladung gegeben. In den Vorlagen und Allongen sammelt sich ein angereicherter Rauch an — aus 100 kg Rohmaterial etwa 13 kg — mit einem mittleren Gehalt von 6 Proc. Cadmium, von welchem in vier (mittleren) Röhren 26 bis 39 kg in 24 Stunden reducirt werden, während die Anreicherung von 200 bis 300 kg mittelst der übrigen 11 Röhren in derselben Zeit vor sich geht. Bei der Reduktion darf die Hitze eine schwache Rothglut nicht überschreiten, damit vorzugsweise Cadmiumoxyd reducirt wird. Die Vorlagen werden bei dieser Operation mit einem durchlochten Kork verschlossen, um das Austreten grösserer Mengen Cadmiumdampf zu verhindern. Weil das flüssige Cadmium aus der Vorlage leicht Eisen aufnimmt, schöpft man es alle Stunden aus. Zuletzt muss, um alles Cadmium auszutreiben, eine stärkere Hitze gegeben werden, wobei viel Zink mit übergeht, welches bald die Röhren durch Bildung einer Zink-Eisenlegirung zerstört. Man gewinnt so verschiedene Sorten und bringt von 13 kg Rohmaterial aus: 0,345 kg I. Qual. fast rein, 0,121 kg II. Qual. mit 75 Proc. Cd, 0,189 kg III. Qual. mit 40 Proc. Cd. — Die von diesem Quantum in den vier Röhren verbleibenden Rückstände wogen 8,34 kg und enthielten noch 0,3 Proc. Cadmium. Es wurden auf diese Weise im besten Falle 40 Proc. des im Zinkrauche enthaltenen Cadmiums gewonnen; 60 Proc. gingen durch Verflüchtigung verloren oder blieben in den Nebenprodukten, die sämmtlich cadmiumhaltig ausfielen.

In Oberschlesien erfolgt die Gewinnung von Cadmium in ganz ähnlicher Weise, aus dem bei der Zinkdestillation während der ersten 3 bis 4 Stunden in den Allongen abgesetzten Rauche, der mit Koksklein (auf 100 kg 2/3 Hektoliter) wiederholt zur Anreicherung umdestillirt wird. Man benutzt hierzu Zinkdestillirmuffeln, welche in einem an den Zinkofen angebauten Raume eingesetzt sind. Der angereicherte Cadmiumrauch wird darauf in kleinen, cylindrischen Retorten aus Gusseisen mit Holzkohle gemengt, der Reduktion unterworfen. Die Retorten setzt man in die Essen der Galmeiröstöfen ein und versieht sie mit einer Vorlage von Eisenblech, die mit einem durchlochten Holzpfropf geschlossen wird.

Gewinnung des Cadmiums auf nassem Wege. Der trockene Weg ist für die Trennung von metallischem Cadmium und Zink weniger geeignet, da die Differenz der Siedepunkte beider Metalle in Anbetracht der hohen Temperatur nur gering ist und deshalb eine mehrfach wiederholte Destillation erforderlich ist, um einigermassen reines Cadmium zu gewinnen.

Auf nassem Wege ist Cadmium sehr einfach von dem grössten Theile des Zinks durch Behandeln mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zu trennen, denn jenes wird als elektronegativeres Metall von diesem aus der Lösung ausgefällt (bezw. verhindert in Lösung zu gehen, solange Zink vorhanden ist). Jäckel und Glebsattel haben vorgeschlagen (B. H. Z. 1862. 307), das auf diese Weise gewonnene Cadmium von den geringen Mengen der verunreinigenden Metalle durch Destillation zu trennen. Obgleich bei diesem Verfahren reines Zinksalz oder Zinkweiss und reines Cadmium — bei geringem Verluste an letzterem — gewonnen wird, ist dasselbe doch von der Praxis vernachlässigt worden, wie es häufiger der Fall zu sein pflegt, wenn es sich um die Gewinnung untergeordneter Nebenprodukte handelt.

Nach Versuchen des Verfassers lässt sich aus zinkhaltigem und mit anderen Metallen verunreinigtem Cadmium leichter und billiger wie aus Rohkupfer durch elektrolytische Raffination absolut reines Metall gewinnen.

Statistisches über das Cadmium. Cadmium wird nur in Schlesien, der Rheinprovinz und Belgien gewonnen. In der officiellen Statistik des deutschen Reiches werden folgende Mengen Cadmium aufgeführt:

Jahr.	Gereinigtes Cadmium kg	Werth in Mark	Jahr.	Gereinigtes Cadmium kg	Werth in Mark
1863	—	—	1878	2490	28 093
1864	113	1245	1879	3115	28 763
1865	88	969	1880	3327	30 256
1866	50	561	1881	3367	27 228
1867	50	273	1882	3671	34 537
1868	5	54	1883	2419	21 520
1869	—	—	1884	2768	23 070
1870	—	—	1885	3267	25 575
1871	708	21 000	1886	4964	36 935
1872	1475	60 000	1887	7310	48 497
1873	1067	22 800	1888	4794	22 855
1874	1265	19 794	1889	4157	17 745
1875	1919	32 024	1890	5067	15 154
1876	1779	24 576			
1877	2022	24 196			

Zu Engis in Belgien fand in den sechziger Jahren die grösste Cadmiumproduktion statt. Im Jahre 1864 wurden 160 kg gewonnen und zwar 110 kg erste und 50 kg zweite und dritte Qualität.

Die Preise für Cadmium ergeben sich aus den oben angeführten Werthen der Produktion; sie betrugen für das Kilogramm im Jahre 1865 etwa 11 Mark, stiegen 1872 über 40 Mark und sanken von da ab stetig:

1873	21,40 Mark	1885	7,83 Mark
1878	11,26 „	1888	4,77 „
1880	9,09 „	1890	3,65 „

Verwendung des Cadmiums. Das Cadmium findet nur spärliche Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Anfertigung leichtflüssiger Legirungen (vrgl. Seite 734 u. 735) und als Cadmiumamalgam in der Zahntechnik. Schwefelcadmium ist in der Oelmalerei als gelbe Farbe geschätzt; es findet auch Verwendung in der Feuerwerkerei.

Chlor- und Bromcadmium werden in der Photographie und Cadmiumsulfat in der Augenheilkunde verwendet.

Wismuth.

Geschichtliches. Das Wismuth war im Alterthum gänzlich unbekannt. Erwähnt wird es zuerst im fünfzehnten Jahrhundert von Basilius Valentinus. Theophrastus Paracelsus hält es noch für ein Halbmetall, während Agricola es bereits als wahres Metall aufführt. Nichtsdestoweniger bleibt seine Kenntnis unvollkommen und schwankend, bis Pott 1739 das Metall eingehender beschrieb und Bergman seine chemische Natur näher erforschte. Das Wismuth wurde zwar schon lange Zeit als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Smalteglases gewonnen, doch datiren der Abbau und die Verhüttung seiner Erze erst seit dem ersten Viertel dieses Jahrhunderts. Es waren hauptsächlich die Entdeckung der leichtschmelzigen Legirungen und die Verwendung zu medicinischen Zwecken, welche die Wismuthindustrie ins Leben riefen, welche erst seit etwa dreissig Jahren eine erheblichere Ausdehnung gewonnen hat.

Eigenschaften. Wismuth (Bi, A.G. 207,5) ist röthlich weiss, stark glänzend, sehr spröde, von grossblätterigem krystallinischem Bruche, wesshalb es beim Biegen knirscht. Es krystallisirt in ganz stumpfen Rhomboëdern, die lange für Würfel gehalten worden sind. Seine Härte beträgt etwa 2,5. Der Schmelzpunkt des reinen Metalls liegt etwa bei 270° C. In hoher Temperatur verdampft es etwa so leicht wie Blei. Das geschmolzene Wismuth hat nach Roberts ein V.Gew. 10,055, im festen Zustande dagegen beträgt seine Dichte nur 9,82; es dehnt sich also beim Erstarren (gleich dem Wasser) bedeutend aus. Beim Schmelzen läuft das Metall oberflächlich gelb an; in der Glühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu gelbem Wismuthoxyd (Bi_2O_3), welches in der Hitze zu einer braunen Flüssigkeit (Wismuthglätte) schmilzt und durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt wird. Das Wismuth lässt sich abtreiben wie Blei, oxydirt sich aber schwieriger als dieses, während umgekehrt sein Oxyd leichter zu reducieren ist. Das Wismuth erniedrigt den Schmelzpunkt von Legirungen bedeutend.

In trockener Luft ist das Metall unveränderlich, an feuchter Luft überzieht es sich etwas. Wasserdampf wird durch dasselbe in Rothglut langsam zersetzt. Es widersteht verdünnter Salz- und Schwefelsäure; auch von den koncentrirten Säuren wird es schwer angegriffen. In Salpetersäure und Königswasser ist es leicht löslich. Das Wismuth verbindet sich leicht mit Chlor beim Ueberleiten eines Chlorstromes über das geschmolzene Metall oder durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure. Es bildet ein Chlorür ($BiCl_2$) nnd ein Chlorid ($BiCl_3$). Beim Schmelzen mit Schwefel entstehen dementsprechend zwei Schweflungsstufen: Wismuthsulfür (BiS) und Wismuthsulfid (Bi_2S_3). Letzteres wird auch erhalten bei der Fällung einer Wismuthlösung durch Schwefelwasserstoff. Das Wismuth steht dem Antimon nahe und seine Verbindungen haben viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden der letzteren. Obgleich seine Verwandtschaft zu den Säuren grösser ist als bei diesem, wird doch Wismuthnitrat und besonders Wismuthchlorid schon durch Verdünnen ihrer Lösungen mit Wasser uuter Abscheidung basischer Salze zersetzt. Ausserdem Oxyd (Bi_2O_3), giebt es ein Oxydul (BiO) und ein Wismuthsäureanhydrid (Bi_2O_5), welches mit dem Oxyd wismuthsaures Wismuthoxyd (Bi_2O_3. Bi_2O_5. BiO_2) (der entsprechenden Antimonverbindung analog) bildet.

Erze und Vorkommen. Das Wismuth kommt meist gediegen, selten vererzt vor und findet sich eingesprengt in Urgebirgsgesteinen: Granit, Gneis und Glimmerschiefer, sowie im Uebergangsgebirge, in der Regel in Begleitung von Kobalt-, Nickel- und Silbererzen, besonders im böhmisch-sächsischen Erzgebirge an verschiedenen Stellen, z. B. Schneeberg, Annaberg, Joachimsthal, Zinnwald etc. Ausserdem findet es sich bei Richelsdorf und Biber in Hessen, Wittichen im Schwarzwalde, Hasserode am Harz, in Thüringen, Cornwall und Devonshire, Schweden, Norwegen, Ungarn, Banat, Frankreich, Schweiz, Sardinien, Spanien, Kalifornien, Bolivia, Chile, Peru, Brasilien und Südaustralien.

Das Vorkommen des Wismuths in den Erzen anderer Metalle ist gar nicht selten, so findet es sich in Fahlerzen, Nickel- und Kobalt-, Blei- und Kupfererzen, bei deren Verhüttung es sich in den Hüttenprodukten koncentrirt, aus denen vielfach das Metall gewonnen wird.

Das hüttenmännisch wichtigste Erz führt:

Gediegenes Wismuth. Rhomboëdrisch, meist in undeutlichen Krystallen: baumförmig, federartig, gestrickt, selten draht- und blechförmig, häufig derb und eingesprengt. Das Wismuth von Schneeberg ist bis auf einen geringen Arsengehalt rein, das ausländische, namentlich das überseeische vielfach stark mit Zinn, Antimon, Eisen, Kupfer verunreinigt.

Von weiteren Wismutherzen haben noch Bedeutung:

Wismuthglanz (Bi_2S_3) rhombisch krystallisirend, mit 81.25 Proc. Wismuth und

Wismuthocker (Bi_2O_3) mit 89.7 Proc. Wismuth: ein Zersetzungsprodukt des Wismuthglanzes.

Ohne grösseres hüttenmännisches Interesse sind noch folgende Erze, welche der Vollständigkeit halber Erwähnung finden mögen:

Wismuthkupferglanz (Cu_3BiS_3), Wismuthblende (Kieselwismuth) ($Bi_4Si_3O_{12}$), Wismuthspath, Wismuthsilber, Selenwismuthglanz (Bi_2Se_3), Tellurwismuthglanz (Bi_2Te_3), Nadelerz u. s. w.

Probirmethoden. Es giebt für Wismutherze und Wismuth in Legirung mit anderen Metallen trockene und nasse Proben, aber keine entspricht den Bedürfnissen ganz: die ersteren sind zu ungenau, die letzteren zu langwierig.

Man kann auf trockenem Wege den Wismuthgehalt von Erzen, welche gediegenes Wismuth führen, annähernd durch Saigerung von etwa 0.5 bis 1 kg Probegut finden, in der Art wie früher die Erze im Grossen gesaigert wurden. — Genauere Resultate giebt ein reducirend solvirendes Schmelzen in Tutten, welches dem bei Bleierzen angewandten ähnlich ist. Von oxydischen Wismutherzen werden etwa 5 g mit dem zwei- bis dreifachen schwarzen Fluss und der Hälfte oder dem gleichen Gewicht Boraxglas in Bleitutten beschickt, mit einer starken Kochsalzdecke versehen und in der Muffel bei etwas geringerer Hitze wie bei Bleiproben behandelt. Zu Joachimsthal wandte man einen Zusatz von 1.25 g Eisenfeilspähnen und 2 gr Soda an, und erzielte auf diese Weise übereinstimmendere Proberesultate. Ein solcher Eisenzusatz ist bei geschwefelten Erzen zur Bindung des Schwefels nöthig. Tamm fügt ausserdem noch etwas Cyankalium (D. **204**, 368) und 2.5 bis 10 g Silberschnitzel hinzu, um einen geschmeidigen König zu bekommen.

Die Ungenauigkeiten der Proben werden einestheils veranlasst durch die leichte Verdampfbarkeit des Wismuths, und andererseits durch die Aufnahme von Verunreinigungen seitens des Königs, wie Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen etc.

Nach H. Rose werden Wismutherze mit der fünffachen Menge Cyankalium im Porcellantiegel geschmolzen, wobei sich auf die Dauer auch Schwefelwismuth zersetzt. Die Metallkörner werden rasch mit Wasser gewaschen, mit nicht zu starkem Alkohol getrocknet und gewogen.

Ganz genaue Resultate bezüglich des Wismuthgehaltes von Erzen oder Legirungen können nur durch chemische Analyse auf nassem Wege gewonnen werden, bezüglich deren auf die analytischen Lehrbücher zu verweisen ist. Die Reinigung von Wismuth ist äusserst schwierig, namentlich hält es Blei sehr fest, von welchem es nur elektrolytisch gänzlich zu befreien ist, indem sich aus der salpetersauren Lösung das Wismuth metallisch auf der Kathode, sämmtliches Blei aber mit einem geringen Theile des Wismuths als Superoxyde auf der Anode abscheiden.

Die vorgeschlagenen massanalytischen Proben haben keinen Eingang in der Praxis gefunden.

Gewinnung des Wismuths.

Allgemeines. Ursprünglich wurden die gediegenes Wismuth führenden Erze nur durch Saigerung in geneigten gusseisernen Röhren zu Gute gemacht. Plattner und Günther verbesserten den Saigerofen und die Saigerröhren wesentlich (B. u. H. Z. **1869**, 118). Es lagen deren in jedem Ofen elf von 15 bis 20 cm Weite in geneigter Stellung, zwei Reihen bildend, übereinander, die von hinten mit 10 bis 15 kg Erz chargirt, aber von vornen entleert wurden. Am tiefsten Punkte der Röhren floss das Wismuth durch eine kleine Oeffnung in geheizte Kessel ab. Aus den Rückständen, welche noch alles Wismuthoxyd und -Sulfid nebst einem nicht unbedeutenden Reste des gediegenen Metalles enthielten, konnte durch reducirendes Schmelzen in Tiegeln oder Flammöfen noch etwas Wismuth gewonnen werden. Man zog es aber bald vor, direkt zu diesen Schmelzprocessen überzugehen und führt dieselben überwiegend in Gefässöfen, seltener in Flammöfen aus. Die geschwefelten Wismutherze werden vor der Schmelzung geröstet oder es wird direkt das Niederschlagsverfahren mit Eisen angewendet. Ein Eisenzusatz ist ohnedies nöthig, wenn bei arsenhaltigen Erzen auf eine Speisebildung hingearbeitet werden muss. Versuche wismuthhaltige Erze in Schachtöfen zu verschmelzen, sind fehlgeschlagen. Beim Verschmelzen von ungerösteten Wismuth-Kupfererzen ergab sich (B. u. H. Z. **1869**, 361), dass das Wismuth sich sehr leicht verschlackte und nur in geringen Mengen in den Kupferstein überging, dabei aber das Ofengemäuer sehr stark angriff.

Neben den Processen auf trockenem Wege haben in bedeutendem Umfange die auf nassem Wege Platz gegriffen. Den ersteren fallen zumeist die Wismutherze zu, den letzteren die (Blei-) Hüttenprodukte (Glätte, Herd), in welchen sich das in geringen Mengen in den Erzen vorkommende Wismuth angereicht findet. Das auf nassem Wege gewonnene Metall ist gemeinhin bedeutend reiner, als das durch Schmelzprocesse hergestellte; doch muss auch jenes, besonders um den für medicinische Präparate erforderlichen Grad der Reinheit zu erlangen, einem besonderen Raffinationsverfahren unterzogen werden.

Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege.

a. Schmelzen in Tiegeln. In Tiegeln können selbst arme 3 bis 4 Proc. Wismuth haltende Erze noch mit Vortheil verschmolzen werden. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken trägt man die Beschickung aus geröstetem Erz, Kohle, Schlacke und Eisen in die Häfen der Smalteglasöfen ein. Nach dem Einschmelzen bilden sich unter der Schlacke zwei scharfgetrennte Schichten: die untere aus Wismuth, die obere aus wismuthhaltiger Kobaltspeise bestehend. Man füllt die ganze Schmelze in eiserne Kessel um und sticht nach dem Erstarren der oberen Schichten das leichtflüssige Wismuth ab.

Zu Joachimsthal unterwarf man anfangs nur die Saigerrückstände der Verschmelzung. Dann setzte man die Wismuthschliche ungeröstet mit 58 Proc. Eisendrehspähnen, 15 bis 20 Proc. Soda, 5 Proc. Kalk und 5 Proc. Flussspath in grosse Tiegel ein,

welche 1 Ctr. fassten, und fügte der sichereren Speisebildung wegen noch einen Ueberschuss von grösseren Schmiedeeisenstücken hinzu. Nach der Einschmelzung in Windöfen zeigte sich die Schlacke wismuthfrei, während die Speise noch 2 Proc. davon enthielt. (D. **167**, 187). Später zog man vor, die Erze und Schliche vorher in Flammöfen abzurösten. Dieselben enthielten 3 bis 25 Proc. Wismuth, 0,5 bis 7 Proc. Blei, 0,5 bis 2,5 Proc. Kobalt, 0,75 bis 5 Proc. Nickel und ausserdem Uran, Arsen, Schwefel, Eisen, Silber, Kieselsäure und verschiedene Erden (D. **190**, 73). Nach dem Einschmelzen wurde die Schlacke abgezogen, um nach Weselsky's Vorschlag auf Uranpräparate verarbeitet zu werden, und so lange neue Beschickung nachgesetzt, bis der Tiegel mit Wismuth und Speise gefüllt war. Nach dem Erstarren in kegelförmigen, eisernen Eingüssen trennte man den Wismuthkönig von der Speise und befreite das Metall durch Absaigern in gusseisernen Röhren gänzlich davon.

Man erhielt ein bleireiches Wismuth, welches nach Patera's Verfahren in Chargen von 4 bis 5 Ctr. abgetrieben wurde. Zuerst fiel reine Bleiglätte (grüne Glätte), dann wismuthhaltige braune Glätte, zuletzt reine Wismuthglätte (schwarze Glätte). Das Wismuth wurde zur weiteren Behandlung in einen gusseisernen, mit Kalk bestrichenen Stechherd abgelassen. Die bleifreie, schwarze Glätte reducirte man unter einer Kochsalzdecke mit Quarz, Kalk und Eisendrehspähnen zu reinem Wismuth; die braune Glätte zu wismuthhaltigem Blei.

b. Schmelzen in Flammöfen. Zu Valenciennes wurden aus Bolivia importirte Erze, welche ausser Spuren von Blei, Antimon und Silber aus

Bi	22,80	bis	30,05	%
Fe	10,20	„	16,90	„
Cu	9,50	„	12,15	„
S	19,50	„	16,90	„

zusammengesetzt waren, geröstet und mit Holzkohle, Kalk, Soda und Flussspath beschickt im Flammofen eingeschmolzen (D. **214**, 258). Das Rohwismuth enthielt an Verunreinigungen 2 Proc. Kupfer und 2 Proc. Antimon nebst Blei. — In Bolivia verschmilzt man die rohen Wismutherze auf Stein und präcipitirt daraus das Wismuth durch Eisen.

Gewinnung des Wismuths auf nassem Wege.

Zu Freiberg koncentrirt sich der geringe Wismuthgehalt der Blei- und Silbererze bis gegen Ende des Abtreibens im Silber-Bleikönig. Um einer Verzettelung des Wismuths vorzubeugen, unterbricht man das Treiben bei einer Anreicherung des Silbers auf 88 bis 90 Proc. und setzt es im Silberraffinirofen fort (vrgl. Seite 502), woselbst man Herd und Glätte gewinnt, die bis zu 20 Proc. Wismuth enthalten. Glätte, Testasche, Abstrich mit einem Wismuthgehalt unter 4 Proc. werden ebenso gefrischt wie gelbe Glätte. Es entsteht stark wismuthhaltiges Werkblei, welches beim Treiben ebenfalls an Wismuth reiche Produkte liefert (B. H. Z. **1876**, 79). Die reichen Produkte, Glätte und Herd, werden fein gepocht und in irdenen Gefässen mit einem gleichen Gewicht koncentrirter Salzsäure und 20 Proc. Wasser digerirt (Z. f. B. H. u. S. Bd. 18, 193). Es löst sich neben Wismuthchlorid wenig Blei, dessen Hauptmenge mit dem Silber im Rückstande bleibt. Nach dem Erkalten wird so viel Wasser zur Lösung gegeben, dass eben basisches Salz anfängt, sich auszuscheiden. Dieses wird durch Zusatz von Säuren wieder gelöst, und dann die

Flüssigkeit in die mit Wasser gefüllten Fällbottiche dekantirt, wo basisches Chlorwismuth sich niederschlägt, welches stets Chlorblei mit niederreisst. Je bleireicher und wismuthärmer die verarbeiteten Produkte sind, desto öfter muss die Fällung wiederholt werden, um den Bleigehalt unter 2 Proc. zu bringen. Der letzte Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Trockenöfen getrocknet und unter Zuschlag von Holzkohlenpulver, Soda und Glas in eisernen Tiegeln reducirt; zum Raffiniren wird das Wismuth nochmals umgeschmolzen. Das gewonnene Metall enthält schliesslich noch 0,4 Proc. Blei und 0,025 Proc. Silber. Die jährliche Produktion beträgt gegen 2500 kg.

Aus den Altenberger Zinnerzen wird in ganz ähnlicher Weise Wismuth gewonnen (vrgl. Seite 378).

Zu Přibram führt man auf Veranlassung von Mrázek ein anderes Verfahren aus (B. H. Z. **1874**, 413). Alle mindestens 0,5 Proc. Wismuth haltenden Bleihüttenprodukte werden im Schachtofen reducirend geschmolzen und das erhaltene Blei in der Weise abgetrieben, dass 75 Proc. des Wismuthgehaltes sich in einem Quantum von 6 bis 8 Proc. der Glätte koncentriren. Diese wird mit Kohle einer beschränkten Reduktion im Flammofen unterworfen, wobei (wegen der leichteren Reducirbarkeit des Wismuths) eine 50 bis 60 Proc. Wismuth haltende Bleilegirung entsteht, welche in gusseisernen Kesseln mit siedender koncentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Die Wismuth und Silber enthaltende Lösung schöpft man von dem Bleisulfat ab, verdünnt etwas mit Wasser, und schlägt zunächst das Silber mittelst Kochsalzlösung nieder. Hierauf wird das Wismuth in Fällgefässen mittelst Eisen aus der sauren Lösung abgeschieden, der Wismuthschwamm abfiltrirt, ausgepresst, getrocknet und zusammengeschmolzen.

Bei Gegenwart von Kupfer und Silber im Wismuth wird durch Eintragen von Zink in das geschmolzene Metall eine förmliche Zinkentsilberung vorgenommen wie beim Blei (vrgl. Seite 490 ff.). Nach dem Abziehen des kupfer- und silberhaltigen Zinkschaumes wird das Wismuthbad zur Entfernung des Zinks bei Luftzutritt erhitzt, bis die anfangs zähen Abzüge leichtflüssig werden. Der Zinnschaum wird mit rohem Schwefelkies auf Kupferstein und silberhaltiges Wismuth verschmolzen, welch letzteres wieder zur Zinkentsilberung geht. Bei Verarbeitung von Rohmaterial mit durchschnittlich 0,7 Proc. Wismuth werden im Ganzen 70 bis 74 Proc. desselben ausgebracht. Die Selbstkosten bei der Verarbeitung von hundert Kilogramm Glätte werden auf 25 Gulden angegeben.

Zu Meyssac (Departement de la Corrèze) werden nach Carnot oxydische und kohlensaure Wismutherze gefunden und dort ohne Vorbereitung in Steingutgefässen drei Mal mittelst Salzsäure extrahirt. Durch eingestellte Eisenstäbe schlägt man das Wismuth als schweres, schwarzes Pulver aus der Lösung nieder, welches noch mit Blei, Arsen und Antimon verunreinigt ist (D. **211** 347).

Raffination des Wismuths.

Stark verunreinigtes Wismuth ist durch Saigerung von einem grossen Theil seiner Beimengungen zu befreien. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken z. B. nimmt man diese Saigerung auf schwach geneigten Eisenplatten unter Anwendung von Holzkohlen vor (vrgl. Seite 383).

Die Wismuthsorten des Handels sind je nach der Herkunft noch mit Blei, Silber, Kupfer, Eisen, Arsen und Schwefel (Tellur) verunreinigt, zu deren Entfernung viele Vorschläge gemacht worden sind. Die meisten sind mit grossen Wismuthverlusten verknüpft und eine einheitliche Raffinationsmethode, wonach sämtliche Verunreinigungen beseitigt werden können, existirt überhaupt nicht.

Auf nassem Wege ist eine Reinigung des Wismuths sehr schwierig. Löwe hat dafür ein ausführliches Recept gegeben (W. J. **1883**, 216) und das Atomgewicht des Metalles zu 207,8 bestimmt; Classen zeigte dann aber, dass das Blei nur elektrolytisch durch Abscheidung als Bleisuperoxyd an der positiven Elektrode entfernt werden könne. Das so gereinigte Metall ergab das Atomgewicht 208,89 (Techn. Chem. Jahrb. **1890—91**.)

Beim Schmelzen mit Salpeter wird vorzugsweise Arsen, Blei und Eisen, weniger Kupfer beseitigt; doch gelingt die Entfernung des Bleis auf metallurgischem Wege nicht vollständig. Bei Anwendung von chlorsaurem Kali erhält man ein durchaus eisenfreies Wismuth. Méhu fand, dass beim Schmelzen mit Soda, Kohle und Weinstein das Wismuth sich mit reducirtem Kalium legire, welches beim weiteren Erhitzen an der Luft Schwefel und Arsen (durch Beförderung ihrer Oxydation) gänzlich beseitige (D. **211**, 187). Aus den unlöslichen Wismuthsalzen soll nach Herapath jede Spur von Arsen durch wiederholtes Kochen mit Kalilauge beseitigt werden (D. **169**, 40). Nach Schneider entsteht beim Lösen des Wismuths in kalter Salpetersäure leicht lösliches arsenigsaures Wismuth, bei Anwendung heisser Säure jedoch unlösliches arsensaures Wismuth (D. **235**, 393.) Die vollständige Entsilberung auf nassem Wege ist aussichtslos; metallurgisch ist sie durch den Abtreibeprocess — da das Wismuth nicht wesentlich flüchtiger ist als das Blei — zu erreichen. Die Beseitigung von Silber, Kupfer (und Arsen), wie sie Mrázek durch Zinkentsilberung in Graphittiegeln durchführt, ist bereits früher erwähnt. Tamm benützt zur Entfernung des Arsens dessen grosse Verwandtschaft zu Eisen und taucht in das unter einer Boraxdecke eingeschmolzene Metall Eisenstreifen. Auch Schwefel wird durch Schmelzen mit Schmiedeeisen (oder Kohle) entfernt. Derselbe beseitigt das Antimon, indem er das Wismuth mit Wismuthoxyd in einem Thontiegel zusammenschmilzt, wobei unter Reduktion von Wismuth Antimon oxydirt wird. Durch Einrühren von Schwefelnatrium in geschmolzenes Wismuth kann man es vollständig von Kupfer befreien, da dieses wegen seiner grossen Verwandtschaft zu Schwefel Halbschwefelkupfer bildet (Techn. Chem. Jahrb. 1890—91.)

Statistisches. Genauere statistische Angaben über die Gewinnung von metallischem Wismuth liegen nur für Deutschland vor, welches den grössten Theil dieses Metalles liefert. Producirt wurden:

	Tonnen	Werth in 1000 Mk.		Tonnen	Werth in 1000 Mk.
1863	16,2	310	1873	13,8	251.9
1864	13,4	253	1874	29,6	305,4
1865	30,0	510	1875	26,1	271,6
1866	25,8	557	1876	21.5	251,9
1867	24,5	515	1877	31.6	403,9
1868	16,5	525	1878	32.4	466,4
1869	17.5	404	1879	42.1	608,9
1870	36,7	851	1880	45,7	653.9
1871	28.7	659.5	1881	55,6	799.9
1872	13,5	270,2	1882	6,6	93.0

Von 1883 ab wird das Wismuth in der officiellen deutschen Statistik mit Nickel und Blaufarbwerksprodukten zusammen aufgeführt (vrgl. Seite 254).

Gross-Britannien producirt nur wenig Wismuth. Im Jahre 1876 wurden 0,7 ts, 1877 0,8 ts, 1879 0,1 ts Erz gewonnen. Die Erzeugung von Oesterreich-Ungarn ist etwas bedeutender, wie folgende officielle Ziffern zeigen. Es wurden an Wismuth-Metall gewonnen:

1880	0,5 ts
1885	2,0 „
1886	0,3 „
1887	4,2 „
1888	— „
1889	0,1 „
1890	0,2 „

Ausser diesen Ländern liefert noch Bolivia beachtenswerthe Mengen Wismuth.

Die Vereinigten Staaten v. N.A. schicken sich an, ihren eigenen Bedarf an Wismuth zu produciren; bereits 1885 wurde eine Tonne probeweise hergestellt. Der Import bis dahin betrug:

	Short tons.	Werth in Dollars.
1870	—	30 695
1875	—	8 723
1882	32,4	111 087
1883	27,4	89 683
1884	30,6	93 548
1885	30,5	84 425

worin sich nur drei Produktionsstätten theilten, denen es leicht war, den Preis von 1,14 Doll. das engl. Pfund im Jahre 1884 auf $1{,}87^1/_2$ Doll. im Jahre 1885 (10,56 M. bezw. 17,36 M. für das Kilogramm) heraufzusetzen.

1 Doll. = 4,20 Mark; 1 engl. Pfund = 453,6 gr.

Verwendung. Das metallische Wismuth wird fast nur in Legirung mit anderen Metallen angewendet, welche je nach der Zusammensetzung mehr oder weniger leichtflüssig sind (vrgl. Legirungen). Diese finden Anwendung als Schnellloth, als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln, zum Anlassen gehärteten Stahls zur Anfertigung von Abgüssen (Clichés) u. s. w. Eine grosse Menge Wismuth wird in basisches Nitrat verwandelt und dient als weisse Schminke oder findet — nebst anderen Wismuthverbindungen — in der Medicin Verwendung. Das basische Nitrat wird auch zu weissen oder mit anderen Stoffen gemengt zu farbigen Porcellanlüsterfarben und das Oxyd in der Glasfabrikation verwandt.

Wolfram.

Geschichtliches. Von den Erzen des Wolframs waren der Wolframit (von Agricola lupi spuma genannt) und der Tungstein längst den Mineralogen durch ihre Eigenart aufgefallen, als Scheele 1781 in letzterem, nach ihm Scheelit benannten Mineral, eine eigenthümliche an Kalkerde gebundene Säure entdeckte, in welcher Bergmann sofort ein Metall vermuthete: Zwei Spaniern: Juan Joseph und Fausto d'Elhujar gelang es 1783 aus der Säure des Wolframit das Metall zu reduciren.

Das Wolfram fand lange Zeit keine technische Anwendung. Eine Wolframindustrie datirt erst seit den Bemühungen Oxland's (1848), wolframsaures Natron und (1858), Wolframeisen im Grossen herzustellen. Auf der Londoner Ausstellung von 1862 zeigte die junge Industrie bereits eine überraschende Entwicklung; seitdem hat sie aber kaum Fortschritte gemacht.

Eigenschaften. Wolfram (W, A.G. 183,5) hat nach Roscoe ein V.Gew. von 19,129. Das Metall ist zinnweiss, glänzend, hart, spröde und strengflüssiger als Mangan. An der Luft ist es unveränderlich, läuft beim Erhitzen blau an und verbrennt in feiner Vertheilung bei Rothglut zu Wolframsäureanhydrid (WO_3), einem blassgelben, unschmelzbaren, in Wasser mit Säuren unlöslichem Pulver (V.G. = 6,4). Das entsprechende Hydrat der Wolframsäure ist H_2WO_4; ausserdem giebt es aber auch noch eine in Wasser lösliche Metawolframsäure ($H_2W_2O_7$) und zahlreiche andere Säuremodifikationen. Blaues wolframsaures Wolframoxyd (W_2O_5) entsteht bei schwachem Erhitzen der Wolframsäure im Wassserstoffstrom; bei stärkerem Erhitzen bildet sich braunes Wolframbioxyd (WO_2). Beim Erhitzen des Metalls in Chlor entstehen verschiedene (den Oxyden entsprechende) Wolframchloride und Oxychloride. Unter den Säuren wird es nur von Königswasser angegriffen, wobei sich indess nicht Chlorid, sondern gelbes Wolframtrioxyd (WO_3) bildet. Die Schwefelverbindungen (WS_2 und WS_3) entstehen durch Einwirkung von Schwefel auf Wolframsäureanhydrid in der Hitze.

Wolframerze und Vorkommen derselben. Wolframerze werden an manchen Orten in bedeutenden Mengen gefunden. Sie sind häufig die Begleiter von Zinnerzen.

Wolframit (Fe, Mn) WO_4, monoklin hrystallisirend, mit 75 bis 76 Proc. Wolframsäure findet sich weit verbreitet in Böhmen, Sachsen, am Harz, in England, Frankreich, Schweden, am Ural, in Südamerika u. s. w., meist im älteren granitischen Gebirge vorkommend; in den Karpathen auch auf Klüften des Trachyts.

Scheelit (Tungstein, d. h. Schwerstein) $CaWO_4$, tetragonal, mit 80,6 Proc. Wolframsäure, vielfach an den Fundstätten des Wolframits vorkommend, findet sich in Connecticut in grossen, abbauwürdigen Lagern.

Scheelbleierz $PbWO_4$ (isomorph dem vorigen) mit 51 Proc. Wolframsäure, Sachsen, Chile.

Wolframocker WO_3 mit 51 Proc. Wolfram, Connecticut.

Gewinnung des Wolframs.

Das wolframsaure Natron ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung der meisten Wolframpräparate. Es wird durch Aufschliessen des gepulverten Erzes

mit Soda und etwas Salpeter im Flammofen (nach dem Verfahren von Oxland) hergestellt (Amtl. Ber. über d. Wiener Weltausstell. i. J. 1873. Bd. 3, 747). Nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser neutralisirt man die Lösung mit Salzsäure und lässt aus der eingedampften Lauge wolframsaures Natron auskrystallisiren. Dieses ist nicht einfach (Na_2WO_4), sondern sehr verschiedentlich zusammengesetzt. Am besten krystallisirt unter den Natronsalzen

$$Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O,$$

welches Natriumparawolframat benannt worden ist. Als Nebenprodukt wird es auch bei der Verarbeitung von wolframhaltigen Zinnerzen gewonnen (vrgl. Seite 378 ff.).

Huntington (E.P. 222. 1. 1. 1884) trennt das specifisch schwere wolframsaure Alkali beim Verarbeiten von Wolframit und Scheelit von der Schlacke durch Abstechen und reinigt es vor dem Umkrystallisiren durch wiederholtes Umschmelzen mit Glas.

Die Wolframsäure erhält man durch Fällen einer Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure, wobei zu beachten ist, dass das Salz viel Metawolframsäure und andere in Wasser lösliche Säuremodifikationen enthält, so dass man erst durch Eindampfen zur Trockne und schwaches Glühen die Wolframsäure vollständig erhält. Durch Glühen von wolframsaurem Ammoniak erhält man sofort Wolframsäure, und durch vorheriges Fällen der Lösung des Natronsalzes mit Chlorcalcium und Zersetzen des wolframsauren Calciums mit Salzsäure gewinnt man ein besonders reines Produkt von schöngelber Farbe.

Metallisches Wolfram in Pulverform wird durch heftiges Glühen von Wolframsäure mit Kohle oder kohlenstofffrei im Wasserstoffstrome gewonnen. Zur Herstellung des Wolframeisens wird der Wolframit durch Rösten und Behandeln mit Salzsäure von Schwefel und Arsen, welche von beigemengtem Schwefel- und Arsenkies herrühren, befreit und mit Kohle in verschlossenen Tiegeln stark geglüht. Man erhält so eine gesinterte Masse; bei Zuschlag von Eisenerzen aber ein geschmolzenes Produkt. Uebrigens kann Wolframeisen auch durch Schmelzen von Roheisen mit gereinigtem Wolframit im Cupolofen hergestellt werden (vrgl. Wolframstahl Seite 736 u. 737).

Statistisches. Die statistischen Mittheilungen beziehen sich lediglich auf Wolframerze und Wolframpräparate. Nur über erstere mögen einige Daten mitgetheilt werden, um den ungefähren Umfang der Wolframindustrie zu zeigen.

Im deutschen Reiche werden Wolframerze mit den allerdings nur in geringen Mengen gewonnenen Uranerzen zusammen angegeben:

	Metrische Tonnen	Werth in Mark
1875	3,7	537
1880	35,6	5 991
1885	33,7	39 509
1886	47,6	88 009
1887	33,0	66 197
1888	41,7	37 381
1889	45,5	54 471
1890	41 8	37 096

Gross-Britannien erzeugte an Wolframerzen:

1875	46 ts
1878	10 „
1880	19 „
1889	0,5 „
1890	104 „

und Osterreich-Ungarn:

		im Werthe von
1879	7 ts	539 fl.
1880	60 „	5 136 „
1885	55 „	24 480 „
1886	57 „	20 200 „
1887	60 „	16 400 „
1888	41 „	11 122 „
1889	20 „	7 663 „
1890	38 „	—

Biermann in Hannover verkaufte das Kilogramm Wolfram in den siebenziger Jahren zu 6 Mark.

Verwendung des Wolframs. Das Wolframmetall für sich hat nur ganz beschränkte Anwendung gefunden. Neuerdings hat man Projektile für Gewehre daraus herzustellen gesucht, welche wegen ihres hohen Volumgewichtes eine ausserordentliche Durchschlagskraft besitzen. Das meiste Wolfram dient zur Herstellung von Wolframeisen und Wolframstahl (vrgl. Eisenlegirungen) oder zu Metalllegirungen (vrgl. Seite 736 u. 737). — Verschiedene Salze der Wolframsäure, sowie diese selbst und wolframsaures Wolframoxyd, haben als Malerfarben Anwendung gefunden: wolframsaures Nickel (hellgrün), wolframsaures Chrom (dunkelgrün), wolframsaures Kobalt (violett, geglüht blau), wolframsaures Zinnoxydul (indigoblau). Ferner sind die Wolframbroncen, Verbindungen von wolframsaurem Kali oder Natron mit wolframsaurem Wolframoxyd, als Farben (goldgelb und blau) geschätzt. Wolframsaures Kupfer dient zur Anfertigung von Anilinschwarz. Wolframsaures Natron eignet sich zum Imprägniren von Geweben, um sie gegen Entflammung zu sichern.

Legirungen.

Konstitution der Legirungen. In den Begriffen „legiren“, „Legirung“ ist der Stamm des lateinischen ligare (mit einander verbinden, vereinigen) enthalten. Die Legirungen sind Verbindungen beziehungsweise Mischungen von zwei oder mehreren Metallen und haben im Allgemeinen den Charakter und die Eigenschaften von solchen; doch ist auch hier die Grenze ebenso flüssig wie zwischen den Metallen und Metalloiden und spottet jeglicher Systematik.

Der Begriff der Legirung wird gewöhnlich ziemlich weitläufig gefasst, denn die Komponenten, welche daran theilnehmen, sind keineswegs immer Metalle weder im hüttenmännischen noch im wissenschaftlichen Sinne. Die Verbindung von Kupfer und Phosphor, die Phosphorbronce, stellt z. B. eine Legirung von durchaus metallischem Charakter und hervorragender Zähigkeit und Festigkeit dar. Bekannt ist ferner die Rolle, welche der Kohlenstoff im Eisen spielt, und dass ein Gehalt an gebundenem Kohlenstoff dem Stahl erst seine edelsten Eigenschaften, Härte und Elasticität, ertheilt. Diese Ausdehnung des Begriffes der Legirung ist indessen durchaus konventionell und erstreckt sich nur auf technisch wichtige Verbindungen von Metallen mit Fremdkörpern. Ferrosilicium und Siliciumkupfer, obgleich sie schon bei mässigem Gehalt an Kiesel die Sprödigkeit der Metalloide annehmen, und ebenso Antimonialblei werden zu den Legirungen gerechnet, während dies bei dem in der Natur gefundenen Antimonnickel, Antimonkupfer und anderen Verbindungen der Art nicht der Fall ist.

In der Natur finden sich Legirungen der gediegen vorkommenden Metalle nicht gerade selten. Das regulär krystallisirende Gold enthält stets wechselnde Mengen von Silber; ferner finden sich Legirungen von Kupfer und Silber, Legirungen der Platinmetalle unter einander und mit anderen Edelmetallen (Platiniridium, Osmiridium, Rhodiumgold, Palladiumgold u. s. w.), Eisenplatin, die in regulären Gestalten krystallisirenden Silberamalgame ($AgHg$; Ag_2Hg_3; $Ag_{12}Hg$) und andere.

Die Metalle treten beim Legiren in Beziehungen verschiedener Art zu einander, die von ihrer Natur und von äusseren Verhältnissen wie Temperatur und Aggregatzustand abhängig sind.

Die Bildungsweise von Legirungen findet manche Analogien in den Vorgängen beim Mischen von Flüssigkeiten oder beim Lösen von Salzen und anderen Körpern durch Flüssigkeiten. Zweifellos bilden manche Metalle in einem oder mehreren Verhältnissen chemische Verbindungen mit einander. Damit ist indessen das Wesen der Legirung nicht erschöpft. Sehr häufig finden sich Lösungen eines Metalles in einem anderen oder zweier — bezw. mehrerer — Metalle in einander; doch auch Mischungen, die — wenigstens nach dem Erstarren — nichts weiter wie mehr oder weniger innige mechanische Gemenge darstellen, kommen vor und werden praktisch ebenfalls unter die Legirungen gerechnet.

Legirungen werden durch direktes Zusammenschmelzen von Metallen, durch Mischen der getrennt geschmolzenen Bestandtheile oder durch Lösen des einen festen Theiles in dem anderen flüssigen hergestellt. Das bei letzteren beiden Verfahrungsarten vielfach wahrzunehmende Freiwerden von Wärme deutet schon darauf hin, dass chemische Verbindungen der Bestandtheile entstehen. Leichter ist diese Beobachtung zu machen, wenn die Legirung sich bei niedriger Temperatur bildet. So ist z. B. bei der Entstehung von Natriumamalgam die Erwärmung sehr deutlich bemerkbar. In anderen Fällen werden auch Temperaturerniedrigungen beobachtet, wie beim Zusatz von Blei zu geschmolzenem Zinn.

Die Fälle, in denen sich feste Metalle in flüssigen von niederem Schmelzpunkte lösen, sind nicht selten. So nimmt geschmolzenes Zinn Kupfer, geschmolzenes Blei Silber oder Zink, Quecksilber Gold und Silber auf. Es giebt aber noch andere Möglichkeiten wie sich Legirungen bilden können: Zinkdämpfe verbinden sich mit festem Kupfer, Quecksilberdämpfe mit Gold (vrgl. die Eschka'sche Quecksilberprobe) und auch ohne Verdampfung oder Schmelzung können Metalle durch molekulare Wanderung in einander übergehen, wofür Fleitmann (Stahl und Eisen **1889**, 9) ein Beispiel mittheilt, nämlich die Aufnahme von Eisen durch Nickel, welche in rothglühendem Zustande mit einander in Berührung sind. Dieser Vorgang beruht wohl auf der Bildung von Eisenkohlenoxyd [$Fe(CO)_4$; vrgl. Seite 249]. Endlich lassen sich Metalle aus wässrigen Lösungen ihrer Salze z. B. Messing durch den galvanischen Strom als Legirungen abscheiden.

Die Legirungen bilden, mit Ausnahme einiger Amalgame und der Verbindung von Kalium-Natrium, bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper; wenn aber Matthiessen (D. Bd. **184**, 241) die Legirungen als starr gewordene Lösungen eines Metalles in einem anderen erklärt, so ist diese Definition nicht erschöpfend. Bei der Abkühlung geschmolzener Legirungen krystallisiren vielfach bestimmte Metallverbindungen, deren Bestandtheile in einem stöchiometrischen Verhältnisse stehen, heraus. Es mögen erwähnt sein unter den Kupferzinn- und Kupfersilberlegirungen Cu_3Sn; Cu_4Sn; Ag_3Cu_4 und unter den Silberamalgamen die auch in der Natur krystallisirt vorkommenden $AgHg$; Ag_2Hg_3; $Ag_{12}Hg$. Diese und viele andere sind unzweifelhaft wirkliche chemische Verbindungen und sie befinden sich in dem Ueberschusse der Metalle ebenso gelöst wie einfache Metalle. — Häufig sind allotrope Modifikationen von Metallen in Legirungen festgestellt worden.

Die Legirungsfähigkeit der Metalle gegen einander ist eine sehr verschiedene. Manche Metalle mischen sich in allen Verhältnissen wie Wasser und Alkohol, Wasser und Zucker; manche nur in beschränktem Masse, indem bald kleinere bald grössere Mengen leichter oder schwieriger aufgenommen werden, wozu die Lösungen von Wasser und Aether, Wasser und Natriumphosphat bezw. Calciumphosphat Analogien bieten; noch andere verhalten sich wie Wasser und Oel und mischen sich gar nicht, sondern lassen sich nur mechanisch mengen.

Der allgemeine Satz der Chemie, dass sich Körper um so energischer mit einander vereinigen, je unähnlicher sie einander in chemischer Beziehung sind, hat auch für das Legirungsvermögen der Metalle Giltigkeit. Solche Metalle geben denn auch Legirungen, deren Eigenschaften weit von denen ihrer Komponenten abweichen, während in ihrem chemischem Verhalten ähnliche, nämlich Metalle einer natürlichen Gruppe, wie Platinmetalle, dann Gold, Silber Kupfer, ferner die Eisengruppe u. s. w. unter einander in allen Verhältnissen Legirungen eingehen, deren Eigenschaften mehr an die der Bestandtheile erinnern. Die Legirungen der Metalle zweier einander nahestehender Gruppen zeigen bis zu einem gewissen Grade ein ähnliches Verhalten, wie die Metalle einer Gruppe im engeren Sinne.

Viele der hüttenmännisch in Frage kommenden Metalle vereinigen sich mehr oder weniger leicht in allen Verhältnissen miteinander; doch stellt nur ein geringer Theil der so entstehenden Legirungen technisch werthvolle Verbindungen dar. Vielfach allerdings nähert sich die Mischung dem Gemenge und trennt sich beim Stehen im flüssigen Zustande oder beim langsamen Erstarren durch Saigerung — wovon weiter unten noch die Rede sein wird — und zwar um so leichter, je mehr die specifischen Gewichte der Bestandtheile und ihre Schmelzpunkte von einander abweichen.

Legirungen im beschränkten gegenseitigen Verhältnisse gehören zu den selteneren Fällen. Mischt man solche Metalle im geschmolzenen Zustande noch so innig zusammen, so scheidet sich der Ueberschuss, beiderseits gesättigt mit dem anderen Metalle, wieder aus, und die Legirungen sondern sich nach dem specifischen Gewicht in zwei übereinander liegende Schichten wie Wasser und Oel. Dasselbe ist natürlich der ganzen Masse nach der Fall bei Metallen die sich gar nicht verbinden.

Die Aufnahmefähigkeit der Metalle mit beschränktem Legirungsvermögen pflegt mit der Temperatur des Metallbades zu wachsen. Den bekanntesten Fall dieser Art von der grössten praktischen Tragweite haben wir bei der Parke'schen Zinkentsilberung des Bleis (vrgl. Seite 491 u. 498) kennen gelernt. Das Zink legirt sich in beschränktem gegenseitigen Verhältnisse sowohl mit Blei wie mit Silber; doch übertrifft seine Verwandtschaft zum Silber die des Bleis bei weitem, so dass der ursprüngliche, beziehungsweise der beim Abkühlen des Bades entstehende Ueberschuss des Zinks sich als gesättigte Zink-Silber-(Blei)-Legirung an der Oberfläche in geschmolzenem Zustande oder als Zink-

schaum ansammelt. Auch mit dem Eisen legirt sich das Zink und beide mit dem Wismuth nur in beschränktem Verhältniss. Nach Matthiessen (D. Bd. 184, 241) löst Zink 8 bis 14 Proc. Wismuth und dieses etwa 2 bis 5 Proc. Zink. Quecksilber vermag ebenfalls nur bestimmte mit der Temperatur wachsende Mengen von Gold, Silber, Kupfer, Blei, Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Aluminium u. s. w. aufzunehmen; am geringsten ist seine Legirungsfähigkeit gegenüber den Metallen der Eisengruppe.

Eisen legirt sich so gut wie gar nicht mit Silber und gar nicht mit Blei, wodurch es möglich ist, diese beim Hochofenprocess mit dem Eisen zugleich reducirten Metalle ohne Schwierigkeiten zu gewinnen (vrgl. Seite 2).

Saigerung. Ueber den Charakter der Legirungen verbreiten die beim Erstarren der geschmolzenen Massen auftretenden Erscheinungen der Saigerung Licht. Das Uebergehen von homogenen Lösungsgemischen in feste Körper, welche der Homogenität entbehren, kann beim Gefrieren oder Krystallisiren von Salzlösungen leicht wahrgenommen werden. Es reichern sich dabei gewisse Stoffe in den Mutterlaugen immer mehr an, wo sie zuletzt ebenfalls fest werden. Man kann beobachten, wie Thermometer, welche in langsam erstarrende Legirungen eingetaucht sind, nicht stetig fallen, sondern zeitweise stationär bleiben, entsprechend den Erstarrungspunkten einzelner wohl charakterisirter Verbindungen. Metallmischungen neigen um so mehr zum Saigern, je mehr bei ihnen der Charakter von Lösungen den von chemischen Verbindungen überwiegt und je grösser der Unterschied in der Schmelzbarkeit der einzelnen Bestandtheile ist. Ein Beispiel hierfür ist die Saigerung des Bleis aus Blei-Kupferlegirungen, von welcher früher behufs Entsilberung des Schwarzkupfers hüttenmännisch Gebrauch gemacht wurde. An den Wandungen der Gefässe, in denen die Erstarrung vor sich geht, setzt sich zunächst eine Rinde von einer strengflüssigeren Legirung, reicher an dem schwerer schmelzbaren Metall als die Mischung, an. Dieser Vorgang wiederholt sich beim Fortschreiten der Erstarrung nach innen, so dass die jedesmal verbleibende Mutterlauge reicher an dem leichter schmelzbaren Metalle wird. Die Analyse der äusseren und inneren Theile eines gesaigerten Blockes zeigt deutlich die Unterschiede in der Zusammensetzung, welche um so erheblicher werden, je langsamer die Abkühlung vor sich geht und je grössere Neigung eine Legirung zum Saigern hat. Aehnliche Differenzen können sich am Kopf- und Fussende von hohen Blöcken finden, welche ihre Ursache dann aber mehr in einer Saigerung nach dem specifischen Gewicht haben, indem das leichtere Metall nach oben steigt, das schwerere sich am Boden sammelt.

Die Neigung der verschiedenen Legirungen zum Saigern ist eine sehr ungleiche. Bei manchen, z. B. Kupfer-Zinklegirungen, macht es keine Schwierigkeiten, Gussstücke von gleichmässiger Zusammensetzung zu erzielen; bei anderen, z. B. Kupfer-Bleilegirungen, ist dies kaum möglich. Die Kupfer-Zinnlegirungen zeigen eine ausgesprochene Neigung zum Saigern. Nach Riche ergaben beim langsamen Erkalten in stehenden Thonröhren von 70 cm Länge und 3 cm Weite bei der Legirung $CuSn_5$ (mit 9,73 Proc. Kupfer und 90,27 Proc. Zinn) Proben vom unteren und oberen Ende 87,87 bezw. 92,90 Proc. Zinn; bei der Legirung $Cu_{10}Sn$ (84,33 Proc. Kupfer, 15.67 Proc. Zinn) 15,18 bezw. 15,18 Proc. Zinn, obgleich diese Bronce nach dem Folgenden am stärksten saigert. Sehr wenig saigerte die Legirung Cu_5Sn (72,91 Proc. Kupfer, 27,09 Proc. Zinn), denn bei dieser fanden sich in hundert Theilen unten 27,15 Theile, oben 26,78 Theile Zinn. Wurde die Schmelzung in einem Tiegel vorgenommen, während des Erstarrens ununterbrochen umgerührt und der zuletzt flüssig gebliebene Antheil untersucht, so stellte sich der Zinngehalt bei Anwendung der drei erwähnten Legirungen auf 98,50, 24,50, 27,76 Proc.

Die der Formel Cu_3Sn (61,79 Proc. Kupfer, 38,21 Proc. Zinn) entsprechende Legirung saigert gar nicht und dokumentirt sich dadurch als die festeste Verbindung unter den Kupfer-Zinnlegirungen; die von der Formel Cu_4Sn (68,28 Proc. Kupfer, 31,72 Proc. Zinn) saigert kaum merklich (D. Bd. 213, 150).

Riche hat bei Legirungen — nach Analogie der Mischungen von Wasser und Mineralsäuren — den Punkt der grössten Kontraktion aufgesucht, um festzustellen, ob chemische Verbindungen vorliegen oder nicht (Comptes rendus, LV, 143). Bei Kupfer-Zinnbronce und anderen trifft das zu z. B. nach den Untersuchungen von Levol für das Glied Ag_3Cu_4 (57 Proc. Silber, 43 Proc. Kupfer) in der Reihe der Silberkupferlegirungen.

In der Hüttentechnik wird von dem Vorgange der Saigerung in manchen Fällen zur Trennung von Metallen Gebrauch gemacht: Zink befreit man auf diese Weise von dem grössten Theile seines Blei- und Eisengehaltes (vrgl. Seite 677).

Beim Rozan- und beim Pattinsonprocess trennt man fortgesetzt silberärmere Bleikrystalle von der silberreicheren Mutterlauge (vrgl. Seite 488 ff.). Rohzinn- und kupferhaltiges Blei wird durch Ausschmelzen der leichter schmelzenden Metalle Zinn und Blei auf geneigten Herdsohlen bis zu einem gewissen Grade raffinirt (vrgl. Seite 464), wobei die verunreinigenden Metalle in den Saigerdörnern zurückbleiben. In früherer Zeit beruhte auch die Entsilberung des Rohkupfers auf einem Zusammenschmelzen mit Blei und Aussaigern silberhaltigen Bleis bei zurückbleibenden Kienstöcken (vrgl. Seite 487).

Wenn das eine von zwei legirten Metallen wesentlich flüchtiger ist, als das andere, so kann der grösseste Theil des ersteren durch anhaltendes Erhitzen dampfförmig ausgetrieben werden. Beispiele hierfür sind Messing und Goldamalgam, in denen die Metalle zweifellos in chemischer Verbindung vorhanden sind.

Zwei Metalle geben je nach dem Mischungsverhältniss sehr verschiedene Produkte, aber der Uebergang zwischen ihnen ist mit der gleichmässigen Zunahme des einen und Abnahme des anderen in der Legirung ein stetiges. Die ausgesprochensten Eigenschaften zeigen diejenigen Legirungen, in welchen die Elemente nach dem Verhältniss der Aequivalente mit einander gemischt werden. Beim Hinzutreten eines dritten, vierten Metalles u. s. w. wächst die Anzahl der nach allen Richtungen stetig ineinander übergehenden Legirungen nach der dritten, vierten u. s. w. Potenz. Die Zahl der möglichen Legirungen ist demnach unbegrenzt und beim Ermitteln der technisch werthvollen führt nicht Experimentiren auf's Gerathewohl zum Ziel, sondern genaue Beachtung der aus der Erfahrung bekannten gesetzmässigen Aenderungen, welche die einzelnen Metalle in Wechselwirkung mit anderen herbeiführen.

In gewissen Fällen zeigen die Legirungen Eigenschaften, welche gewissermassen das Mittel von denen der Komponenten bilden, in den meisten weichen dieselben von diesem Mittel mehr oder weniger bedeutend ab; oft genügt sogar der Zusatz ganz geringer Mengen fremder Körper, um grosse Aenderungen im Verhalten von Metallen zu bewirken.

In Wirklichkeit lassen sich durch Legirung zahlreiche neue Metalle herstellen, deren praktischer Werth darin liegt, dass man die schätzbaren und für den bestimmten Zweck erwünschten Eigenschaften der Einzelmetalle verstärkt, die unliebsamen mässigt, oder ganz neue Qualitäten hervorruft; es wäre vielleicht noch hinzuzufügen, dass man Vereinigungen von Eigenschaften in zusammengesetzten Körpern herbeiführt, welche in den einfachen Metallen nicht neben einander bestehen. Sieht man genauer zu, so ergiebt sich, abgesehen von den Verunreinigungen, welche die Metalle meist nicht zur Verbesserung ihrer Qualität zu Legirungen stempeln, dass quantitativ mehr Metall in legirter als in unvermischter Form gebraucht wird. Fast nur als Legirungen wenden wir in der Technik: Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Antimon, Silber, Gold, Cadmium, Wolfram und Wismuth an und eine hochbedeutsame Rolle in Legirungen spielen ausserdem: Aluminium, Zinn, Kupfer, Zink.

Bevor wir zu den speciellen Legirungen übergehen, welche durch technische Verwendung Bedeutung erlangt haben, mögen von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus die Gesetzmässigkeiten der hauptsächlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften: Härte, Festigkeit, Dehnbarkeit, Zähigkeit, Dichte, Schmelzbarkeit, Farbe, Klang und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse beleuchtet werden.

Allgemeine Eigenschaften der Legirungen. Sämmtliche Festigkeitseigenschaften, welche wir als Maass von vorübergehenden und bleibenden Formveränderungen an den Körpern unterscheiden: Elasticität, Härte (Sprödigkeit), absolute Festigkeit, Geschmeidigkeit (Zähigkeit, Bruchdehnung), stehen mit einander in engem Zusammenhange. Durch Legirung eines Metalles mit einem anderen erfahren sie Veränderungen, welche zwar bei steigendem Gehalte des zweiten Metalles in der Legirung stetig verlaufen, aber keineswegs für alle im gleichen Tempo vor sich gehen. Darin eben liegt der Werth der durch Legirung neu zu schaffenden Metalle, dass einzelne bezw. eine Gruppe werthvolle Eigenschaften zu einer aussergewöhnlichen Höhe gesteigert werden können, während andere dagegen zurücktreten, indem sie sich nur wenig ändern. Bei Vereinigung von drei oder mehr Metallen in einer Legirung gelten dieselben Gesetze, nur werden die Erscheinungen verwickelter.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass durch Legirung zweier Metalle die Geschmeidigkeit ausnahmslos vermindert, die Härte aber vermehrt wird. Am geschmeidigsten sind die reinen Metalle, und Gold nebst Silber stehen in dieser Eigenschaft allen voran. Gold erleidet schon durch ganz geringe Mengen Blei,

Wismuth u. a. m. eine merkliche Einbusse an seiner Geschmeidigkeit. Zur Legirung mit Gold taugen nur wenige Metalle; die gebräuchlichsten sind Kupfer und Silber, welche in genügendem Maasse seine Härte steigern, ohne seine Duktilität zu sehr zu beeinträchtigen.

Mit der Verminderung der Geschmeidigkeit und der Vergrösserung der Härte findet bei steigendem Gehalte der Legirung an dem zweiten Metalle zunächst eine (häufig bedeutende) Steigerung der absoluten Festigkeit statt, bis eine bestimmte Grenze erreicht ist, wo zwar die Härte noch zunimmt — oft bis zur Sprödigkeit — die Festigkeit aber rasch sinkt. Die Elasticitätsgrenze pflegt mit der Bruchfestigkeit, meist sogar rascher als diese zu steigen, und im Falle sich die Härte bis zur Sprödigkeit steigert, pflegt die Elasticitätsgrenze mit der Bruchgrenze zusammenzufallen, indem die Bruchdehnung — und damit die Geschmeidigkeit — gänzlich verschwindet.

Das Gesagte erhellt ohne weiteres aus den später mitgetheilten Festigkeitstabellen der Zinnbroncen, Aluminiumbroncen und des Aluminiummessings (vrgl. Seite 707, 716, 721). Das Zinn, ein weiches, wenig festes Metall, verleiht dem Kupfer eine rasch steigende, zunächst (bei 2 bis 4 Proc. Zinn) mit grosser Zähigkeit gepaarte Härte, welche bei einem Zinngehalte von etwa 25 Proc. in völlige Sprödigkeit übergeht. Die Festigkeit steigt nur bis zu einem Zinngehalte von 18 Proc. Umgekehrt steigert ein Zusatz von Kupfer zum Zinn bis zu einem gewissen Grade die Festigkeit desselben, vermindert aber stetig seine Zähigkeit und Geschmeidigkeit. Ein Zusatz von Zink steigert die Festigkeit und Härte des Kupfers weit weniger wie ein solcher von Zinn, benimmt ihm aber auch in geringerem Maasse die Geschmeidigkeit. Die ausserordentlichste Steigerung der Festigkeit und Zähigkeit zugleich bewirkt ein geringer Aluminiumzusatz zum 33 procentigen Messing, wovon allerdings ein Theil durch die desoxydirende Wirkung des Aluminiums zu erklären ist. Die Metalloide: Silicium, Phosphor etc. und die dem letzteren nahe stehenden Metalle: Arsen, Antimon, Wismuth vergrössern schon in kleinen Gaben beträchtlich die Härte der meisten Schwermetalle, welche bei etwas steigendem Zusatze rasch in Sprödigkeit übergeht. Eine Steigerung der Zähigkeit von einfachen Metallen oder Legirungen durch einen Zusatz dieser Körper beruht auf ihrer desoxydirenden Wirkung und nicht auf ihrer eigenen Gegenwart, welche nach Möglichkeit zu beschränken ist (vrgl. Seite 715 ff.).

Der Grund, weshalb man die Härte der Metalle durch Legirung bis zu einem mit den übrigen Festigkeitseigenschaften verträglichen Grade zu steigern sucht, liegt häufig in der Ansicht, dass mit der Härte Schritt haltend auch die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung (Verschleiss) wachse. Dies scheint nach den Untersuchungen von Kirkaldy (Journ. of the Frankl. Institute **1891**, Vol. CXXXII, 56 ff.) nicht ganz zutreffend zu sein. Es wurde von ihm gefunden, dass Zinnbronce enthaltend 87,50 Proc. Kupfer und 12,50 Proc. Zinn eine um 50 Proc. grössere Abnutzung erfuhr als eine (Standard) Phosphorbronce mit 79,70 Proc. Kupfer, 10 Proc. Zinn, 9,5 Proc. Blei und 0,8 Proc. Phosphor. Eine Arsenikbronce mit 89,20 Proc. Kupfer, 10 Proc. Zinn und 0,8 Proc. Arsen nutzte sich um 42 Proc. mehr ab als die Standard-Phosphorbronce, verbesserte aber ihr diesbezügliches Verhalten mit steigendem Bleigehalt und verhielt sich jener fast gleich, wenn der Bleizusatz 9,5 Proc. erreichte. Zwei andere bleihaltige Zinnbroncen — ohne Phosphor oder Arsen — sogenannte Damascusbronce mit 77 Proc. Kupfer, 10,5 Proc. Zinn und 12,5 Proc. Blei und eine als Legirung „B" bezeichnete Komposition, enthaltend 77 Proc. Kupfer, 8 Proc. Zinn und 15 Proc. Blei, übertrafen die Standard-Bronce bezüglich der Abnützung noch um 7,5 bezw. 13,5 Procent.

Durch Hinzufügung eines dritten Metalles tritt häufig noch eine weitere Steigerung der Festigkeit ein. E. H. Jobbins erweiterte das Problem der Untersuchungen von Prof. Thurston über die festeste Bronce („Report on a preliminary investigation of the properties of the Copper-Tin Alloys". Washington **1879**) und ermittelte unter den Kupfer-Zink-Zinnlegirungen diejenige, welche das Maximum der absoluten Festigkeit erreichte. Er fand, dass diese Eigenschaft zwei Legirungen in gleicher Weise zukam:

Kupfer	Zink	Zinn
56	42	2
57	42	1

Die Dichte der Legirungen ist oft geringer, als nach der Berechnung aus den Volumgewichten der Komponenten zu erwarten wäre; häufiger jedoch fällt sie grösser aus. Wie schon bemerkt, ist diejenige Legirung zweier Metalle, welche das Maximum

der Kontraktion zeigt, in manchen Fällen durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet, indem sie eine rein chemische Verbindung darstellt und nicht saigert.

Des Weiteren hat sich die Thatsache ergeben, dass der Schmelzpunkt einer Legirung von zwei Metallen fast regelmässig tiefer liegt, als er sich aus den Schmelztemperaturen und den Gewichtsmengen der Komponenten durch Rechnung ergiebt und häufig sogar tiefer liegt als der Schmelzpunkt des leichtschmelzigsten von ihnen. So erniedrigt z. B. bereits ein geringer Gehalt von Silber (Schmelzpunkt 960°) die Schmelztemperatur des Bleies (Schmelzpunkt 330°). Mit wachsendem Silbergehalt sinkt die Schmelztemperatur, bis sie etwa bei 2,25 Proc, (mit ca. 300°) den tiefsten Punkt erreicht und von da wieder zu steigen beginnt. (Freiberger Jahrb. f. d. B. u. H. **1862**, 187).

Der Zusatz von anderen Metallen zu einer Legirung pflegt die Schmelztemperatur — in dem angegebenen Sinne — noch weiter zu erniedrigen, so dass dieselbe um so tiefer sinkt, je mehr Metalle in der Legierung vereinigt sind. Die Schmelztemperatur einer Legirung von 3 Th. Cadmium (320°), 4 Th. Zinn (230°), 15 Th. Wismuth (249°) und 8 Th. Blei (334°) liegt z. B. bei 56° C.

Durch Legirung der Metalle wird nicht nur die Schmelztemperatur, sondern auch die Dünnflüssigkeit, von welcher es abhängt, ob das Schmelzgut die Formen scharf ausfüllt, günstig beeinflusst, und endlich kann man durch Zusatz gewisser Metalle oder Metalloide das Blasigwerden von Gussstücken in Folge von Gasentwicklung oder Saugerscheinungen verhüten, so dass Alles in Allem die Giessbarkeit — die Eigenschaft, gesunde Güsse zu liefern — durch Legirung befördert wird.

Die Klangwirkung, von der Elasticität, Härte und Zähigkeit abhängig, wird durch Legirung der an und für sich klangbegabten Metalle mit anderen, welche eine günstige Einwirkung auf jene Gruppe von Festigkeitseigenschaften haben, gehoben, wie Zinnbronce, Aluminiumbronce, Gold-, Silber- und Kupferlegirung u. a. zeigen.

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme wird durch Vereinigung mit anderen Metallen durchweg verringert, und wenn trotzdem nicht immer reine Metalle zu Leitungsdrähten benutzt werden, so hat das in anderen technischen und financiellen Erwägungen seinen Grund, wie später ausführlicher gezeigt werden wird (vrgl. Seite 715 ff.).

Die Farbe der Metalllegirungen ist nicht immer eine Mischfarbe aus denen der Komponenten, und in vielen Fällen weicht der Farbenton von dem nach dem Mischungsverhältniss derselben zu erwartenden bedeutend ab. Austen theilt einen auffälligen Fall dieser Art mit (Glückauf **1892**, No. 51). Eine Legirung von 90 Proc. Gold und 10 Proc. Aluminium erscheint weiss; nimmt aber der Aluminiumgehalt bis 20 Proc. zu, so zeigt sie eine rubinrothe Farbe.

Am genauesten lässt sich die Wandlung der Färbung bei den entschieden gefärbten Metallen dem gelben Golde und dem rothen Kupfer verfolgen, wenn sie unter einander oder mit den übrigen Metallen, welche graue oder weisse Farbtöne aufweisen, legirt werden. Man erkennt dabei bald, dass die färbende Kraft der einzelnen Metalle eine verschiedene ist. Gold-Silberlegirungen mit 50 Proc. Silber sind bereits rein weiss. Kupfer mit 25 Proc. Gold zeigt die reine Kupferfarbe, während Gold mit 25 Proc. Kupfer rothgelb erscheint. Nickelmünzen, welche auf 25 Proc. Nickel 75 Proc. Kupfer enthalten, zeigen doch die Farbe des Nickels nur mit einem ganz leichten Stich ins Gelbe. In den meisten Fällen ist die Farbe der Legirungen gleichgültig; aber bei Kunst- und kunstgewerblichen Erzeugnissen, besonders bei Schmucksachen aus Goldlegirungen, bei den Broncen etc., spielt sie eine grosse Rolle.

Die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Metalle gegen chemische Einflüsse, wie die oxydirende Wirkung der Atmosphärilien, die Angriffe verdünnter Säuren u. drgl., ist höchst verschieden. In vielen Fällen zeigen Legirungen in dieser Beziehung bessere Eigenschaften als die einzelnen Metalle. So wird z. B. das Kupfer von Seewasser ziemlich rasch korrodirt, und auch das Aluminium ist gegen Salzlösungen sehr empfindlich: die Aluminiumbronce zeigt dagegen eine Beständigkeit im Seewasser, welche nur durch die der Edelmetalle übertroffen wird. — Gegen die chemischen Einwirkungen verhalten sich die Komponenten einer wirklichen Legirung häufig ungleich. Säuren lösen aus Messing das Zink vor dem Kupfer, welche Erscheinung wohl in der Stellung der Metalle in der elektrischen Spannungsreihe ihre Erklärung finden möchte; Ammoniak hingegen nimmt aus Messing das Kupfer vor dem Zink heraus.

Herstellung der Legirungen.

Die Legirungen werden zumeist durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle hergestellt, weil man es nur so in der Hand hat, ihnen mit Sicherheit die beabsichtigte Zusammensetzung und damit die gewünschten Eigenschaften zu geben.

Die bei den metallurgischen Processen erhaltenen Rohmetalle sind durchweg als Legirungen von zufälliger, wechselnder Zusammensetzung zu betrachten, welche von der Reinheit der Erze und von der Art der Gewinnungsprocesse abhängt. Durch Raffination (Nickel, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Zink, Wismuth) oder durch Scheidung (Silber, Gold, Platinmetalle) werden die reinen Metalle oder in einzelnen Fällen, wie bei Antimonialblei, Zinnblei, Nickelkupfer (vrgl. Seite 238, 246, 462, 463), wo die Trennung nicht lohnt und das zusammengesetzte Produkt marktfähige Waare ist, direkt auf den Hüttenwerken Legirungen gewonnen. Auch bei der Aluminiumgewinnung liefern einige elektrolytische Processe (vrgl. Seite 220, 222) Aluminiumlegirungen. Die Roheisensorten — einschliesslich Ferromangan, Ferrosilicium, Ferrophosphor —, welche im Gegensatz mit den anderen Rohmetallen als selbständige Körper (Legirungen) mit bestimmten Eigenschaften auftreten, sind sämmtlich Produkte des Hochofenprocesses. Zu den direkt durch Weiterverarbeitung jener gewonnenen Legirungen, gehört auch ein Theil der Schmiedeeisen- und Stahlsorten, während andere: Nickeleisen, Kupfereisen, Wolframeisen etc. besonders hergestellt werden.

Für die Erzeugung der Legirungen aus den Reinmetallen im Kleinen, oder wenn dieselben sorgfältig vor der Berührung mit den Feuergasen geschützt werden müssen, benützt man Thon- bezw. Graphittiegel, und für leichtschmelzige Metalle (Blei, Zinn, Wismuth, Cadmium) auch Kessel; im Uebrigen für die Herstellung im Grossen Flammöfen, welche zweckmässig mit Generatorgasen geheizt werden, weil man bei dieser Art der Feuerung am sichersten mit reducirender Flamme schmelzen kann. Bei direkter Feuerung ist Holz als Brennmaterial — zur Vermeidung der Aufnahme von Schwefel durch das Metall — immer Steinkohlen vorzuziehen.

Die Anfertigung von brauchbaren Legirungen ist in vielen Fällen durchaus nicht so einfach, wie es scheinen möchte, und erfordert sachkundige Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln und die Anwendung praktisch bewährter Kunstgriffe. Zunächst ist peinlich darauf zu sehen, dass die Legirung während der Operation des Zusammenschmelzens keine fremden Stoffe aufnimmt, welche ihre Qualität schädigen könnten. Vor allem ist die Berührung der in der Schmelzhitze meist leicht oxydirbaren Metalle mit Sauerstoff zu vermeiden: einmal des Substanzverlustes wegen, durch welchen die Legirung unter Umständen eine wesentlich andere Zusammensetzung erhalten kann, als beabsichtigt war, und dann besonders, weil manche Metalle ihr Oxyd auflösen (Eisen, Nickel, Kupfer), wodurch die Festigkeitseigenschaften wesentlich alterirt werden. Bei kupfer- und nickelhaltigen Legirungen kann dies in zwiefacher Weise der Fall sein, sowohl durch den nach der Erstarrung mechanisch eingelagerten

Fremdkörper, wie durch Wechselzersetzung des Oxydes mit etwa vorhandenen Spuren von Schwefelmetallen oder Kohle während der Erstarrung zu schwefliger Säure bezw. Kohlenoxyd (vrgl. Seite 251 ff., 305 ff.). Auch vor Absorption von anderen Gasen: Wasserstoff bei Eisen, Sauerstoff bei den Edelmetallen ist das Metallbad zu schützen, weil sonst blasiger Guss die Folge sein würde. Man kann zwar durch die bei der Raffination der betreffenden Metalle üblichen Hilfsmittel bezw. Zusätze diesem Uebelstande abhelfen, der beste Schutz besteht aber darin, der Oberfläche des Metallbades eine Decke von Borax, Glas oder Kohlenpulver (wenn Kohlenstoff nicht aufgenommen wird) zu geben.

Bei der Herstellung von Legirungen ist darauf Rücksicht zu nehmen, in welchem Grade die einzelnen zu vereinigenden Metalle schmelzbar, oxydabel und flüchtig sind. In der Regel pflegt man das schwerer schmelzbare Metall zuerst zu schmelzen, und das leichter schmelzende dann einzutragen. Die Abweichungen von dieser Regel werden bei Besprechung der einzelnen Legirungen Erwähnung finden.

Um beim Zusammenschmelzen von Metallen von sehr verschiedener Dichte oder von geringer Legirungsfähigkeit homogene Legirungen zu erzielen, ist ein fortgesetztes Durchrühren der Masse nöthig, wozu meist trockene Hölzer seltener Metallstäbe genommen werden. Hat eine genügende Vereinigung stattgefunden, so bringt man die Legirung rasch zum Erstarren, damit nicht durch Saigerung wieder Ungleichmässigkeiten hervorgerufen werden.

Manche Legirungen ändern beim Umschmelzen, oder wenn sie lange geschmolzen gehalten werden, ihre Eigenschaften; bei diesen heisst es also, die Arbeit rasch und immer unter denselben Bedingungen ausführen, wenn ein Produkt von bestimmter Qualität erhalten werden soll. In den meisten Fällen gewinnt die Güte des Metalls durch Umschmelzen und häufig wird hierdurch erst eine gleichmässige Mischung der Metalle erreicht, weshalb man sich dieses Mittels häufig bedient.

Altes gebrauchtes Legirungsmetall und allerlei Abfälle von der Herstellung und Verarbeitung von Legirungen, wie Giesstrichter, Dreh- und Bohrspähne werden beim Einschmelzen von neuen Metallen gleicher Art als Zusatz gegeben und dabei in Bezug auf letztere — zur Vermeidung von grösseren Verlusten durch Oxydation — die Vorsicht gebraucht, zuerst durch Niederschmelzen von kompakten Stücken ein Metallbad zu schaffen und dann die feinvertheilten Materialien einzutragen.

Wenn neue Legirungen gesucht werden, die gewisse Eigenschaften in sich vereinigen sollen, oder bei Untersuchungen, bei welcher bestimmten Legirung einer Gruppe irgend eine Eigenschaft den höchsten oder niedrigsten Werth erreicht, kann das Ziel nur durch Einhaltung eines methodischen Ganges der Arbeit erreicht werden. Hat man es mit Metallen zu thun, welche in der Legirung chemische Verbindungen eingehen, so genügt oft schon ein Zusammenschmelzen der Komponenten in Vielfachen der Aequivalentgewichte. Bei denjenigen Legirungen, deren physikalische Eigenschaften sich in der Weise ändern, dass sie nach Matthiessen (Chemical News. Vol. XV, 78) immer das Mittel von denen der Bestandtheile sind, wird es ge-

nügen, die Metalle nach Zehnteln oder Hundertsteln zusammenzuschmelzen; wenn hingegen die Eigenschaften schon durch kleine Zusätze des einen oder anderen Metalles bedeutende Aenderungen erfahren nach Tausendsteln; bei der Verbindung mit Metalloiden (Silicium, Phosphor) sogar nach Zehntausendsteln.

1. Die Kupferlegirungen.

A. Die Broncen.

Der Name Bronce stammt erst aus dem Mittelalter und bezeichnet im eigentlichen Sinne Kupfer-Zinnlegirungen; im Laufe der Zeit ist aber durch Uebertragung desselben auf manche anders gearteten Kompositionen (Messing, Phosphor- und Siliciumkupfer) einige Begriffsverwirrung eingerissen. Nur Aluminium vermag das Zinn zu ersetzen und mit Kupfer Legirungen zu liefern, welche nach vielen Richtungen hin die Zinnbroncen noch übertreffen.

a. Zinnbronce. Die Zinnbronce war schon den Völkern des Alterthums bekannt und spielt eine bedeutende Rolle in der Kulturgeschichte der Menschheit. In manchen Ländern scheint sie schon vor dem Eisen zur Anfertigung der wichtigsten Werkzeuge gedient zu haben, wozu sie ihre Härte und Giessbarkeit besonders befähigte; wenn auch die Annahme eines allgemeinen Broncezeitalters wohl nicht stichhaltig ist.

Das reine Kupfer ist nicht oder war wenigstens früher nicht giessbar. Diese Eigenschaft besitzt das Schwarzkupfer (Rohkupfer mit 5 bis 15 Proc. fremden Bestandtheilen verschiedener Art), verbunden mit einer bedeutend grösseren Härte als sie dem raffinirten Kupfer eigen ist. Nachdem man nun erkannt hatte, dass unter den Beimengungen das Zinn dem Kupfer die werthvollsten Eigenschaften, darunter eine weitgehende mechanische Bearbeitungsfähigkeit, ertheilte, verlegte man sich darauf diese Legirung herzustellen, welche häufig (absichtlich oder doloser Weise) mit Blei versetzt wurde. Die Broncen aus der späteren Römerzeit weisen auch einen grösseren Gehalt an Zink auf, weil die Legirung aus Messing (direkt aus den Erzen gewonnen) und Zinn hergestellt wurde.

Zinn ertheilt, obgleich selbst ein sehr weiches Metall, dem Kupfer eine grosse mit dem Zinngehalte (bis weit über den Bereich der nutzbaren Legirungen) steigende Härte, mit der bis zu einem gewissen Grade auch die Festigkeit und noch rascher die Sprödigkeit wächst, mit der aber zugleich selbstverständlich ihre Korrelate: Zähigkeit und Geschmeidigkeit abnehmen.

Diese Verhältnisse sind übersichtlich in folgender Tabelle dargelegt, welche nach den Untersuchungsresultaten von Robert H. Thurston: „Report on a preliminary investigation of the properties of the Copper-Tin Alloys.“ Washington 1879 berechnet und zusammengestellt ist.

Zusammensetzung der Legirung.	Wirklicher Gehalt an		Zugfestigkeit kg a. d. qmm	Torsionswinkel.	Elasticitätsgrenze in Theilen der Bruchbelastung (transversal)	Volum-Gewicht.
	Kupfer Proc.	Zinn Proc.				
Cu . . .	100	—	20	153°	0,346	8.791
$SnCu_{96}$ . .	97,98	1,90	—	317°.5	—	8,564
$SnCu_{48}$ . .	96,06	3,76	22.9	247°,4	0,350	8,649
—	94,11	5,43	20	187°.25	0,370	—
—	88,41	11,59	22,3	70°.75	0,353	—
—	82,70	17,34	26	14°	0.565	—
$SnCu_6$ . .	76,64	23,24	15,8	3°,4	1,000	8,91 (nach Riche)
—	72,89	26,85	4.7	1"	1,000	-
$SnCu_4$ . .	68.58	31.26	1,2	—	1.000	8,938
$SnCu_3$ . .	62,31	37,35	0,5	1°	1.000	8,970
$SnCu_2$ . .	51,62	48,09	1,8	1°	1.000	8,560
SnCu . .	34.22	65,80	2,4	1°.87	0.625	8,013
Sn_5Cu_3 . .	23,35	76,29	4,9	4°.5	0.378	7,835
Sn_3Cu . .	15,08	84,62	4,7	24°,83	0,222	7,657
Sn_5Cu . .	8.57	91,39	4,6	131°,75	0.250	7,487
$Sn_{48}Cu$ . .	0,74	99,02	2,6	387°,5	0,333	7,305
Sn . . .	0	100	2,5	556°,75	0,273	7,293

Die Härte von Metallen und Legirungen lässt sich schwer ziffernmässig ausdrücken. Calvert und Johnson (Pogg. Ann. Bd. 108, 575) haben versucht, die Härte der Zinnbronce mit der einer bestimmten Roheisensorte zu vergleichen, welche sie gleich 1000 setzen, und kommen zu folgenden Resultaten:

Zusammensetzung der Legirung	Gehalt an		Härte	
	Kupfer Proc.	Zinn Proc.	Gefunden	Berechnet*)
Cu	100	—	301	—
$SnCu_{25}$ . . .	93,17	6,83	602	279
$SnCu_{10}$ . . .	84,32	15,68	917	257
$SnCu_2$ . . .	51,83	48,17	spröde	169
SnCu	34,98	65,02	spröde	123
Sn_2Cu . . .	21,21	78,79	135	85
Sn_5Cu . . .	9,73	90,27	83	52
Sn	—	100	27	—

Ein Vergleich mit der vorhergehenden Tabelle zeigt, dass die als spröde bezeichneten Legirungen — die Broncen von etwa 80 bis 25 Proc. Kupfergehalt umfassend —, deren Härte nach dem angewandten Verfahren nicht näher bestimmt werden konnte, dieselben sind, welche durch das Zurückgehen des Torsionswinkels auf einen unbedeutenden Werth und durch das Zusammenfallen der Elasticitätsgrenze mit der Bruchgrenze als der Geschmeidigkeit gänzlich bar gekennzeichnet werden.

*) Die Härte, welche sich als das Mittel von den Härten der Komponenten ergeben würde, ist in der Art berechnet, dass man die Härte eines jeden derselben mit der Procentzahl seiner Betheiligung an der Legirung multiplicirt und die Summe der beiden Produkte durch hundert dividirt.

Nur die kupferreichen Broncen finden in der Technik Verwendung. Bei geringem Zinngehalte gestattet ihre Geschmeidigkeit die Bearbeitung bei gewöhnlicher Temperatur und man kann ihnen wie dem reinen Kupfer durch Schmieden, Walzen, Stanzen, Ziehen, Drücken auf der Drehbank grosse Formänderungen geben; doch schwindet diese Eigenschaft schon bei einem Zinngehalte von 6 Proc. und höher procentige Broncen lassen sich nur im glühenden Zustande verarbeiten. Diese Behandlung wird mit steigendem Zinngehalte immer subtiler und für Broncen mit 15 bis 22 Proc. Zinn giebt es nur ein sehr begrenztes Temperaturintervall, dunkle Braunrothglut, in welchem sie Geschmeidigkeit genug besitzen, um Formveränderungen anzunehmen; bei jeder höheren oder tieferen Temperatur überwiegt die Sprödigkeit und bewirkt, dass sie unter dem Hammer direkt zerfallen. Die zinnärmeren Broncen nehmen durch Bearbeitung bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende mit Elasticität verbundene Härte an, wodurch ihre Gebrauchsfähigkeit in gewisser Weise der des Stahles angenähert wird.

Die Herstellung der Bronce geschieht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in der Art, dass zuerst das strengflüssige Kupfer eingeschmolzen, und darauf das vorgewärmte Zinn eingerührt wird, bis die Mischung eine vollkommene ist. Man vermeidet durch dieses Verfahren grössere Einbusse an dem leicht oxydirbaren und kostspieligen Zinn. Der Verlust beträgt immerhin noch einige Procent, und um zehnprocentige Bronce zu erhalten, müssen 12 bis 13 Proc. Zinn angewandt werden. Alles alte Material gelangt wieder zur Verwendung und wird mit dem Kupfer zugleich niedergeschmolzen, wobei ebenfalls ein mit der Schwerschmelzigkeit steigender Zinnabgang — bei zehnprocentiger 0,3, bei fünfprocentiger 1,5 Proc. — verbunden ist. Die Herstellung kleinerer Mengen der Legirung geschieht in Tiegeln; grössere Quantitäten, welche bei der Geschützgiesserei, dem Glockenguss, Kunstguss oft viele Tonnen betragen, werden ausschliesslich in Flammöfen erzeugt. Als Heizmaterial dient meist Holz; Steinkohlenfeuerung ist durchaus ungeeignet, weil die Aufnahme von Schwefel aus den Verbrennungsgasen durch das Metallbad vermieden werden muss.

Beim Giessen der Bronce ist zwei Punkten: der Saigerung und der Gasentwicklung beim Erstarren die grösste Aufmerksamkeit zu widmen, wenn probehaltige Gussstücke erhalten werden sollen. Die Trennung der Legirung in eine zinnärmere und eine zinnreichere Partie mit verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften ist um so mehr zu vermeiden, je mehr wegen der Art der mechanischen und chemischen Beanspruchung, wie besonders bei der Geschützbronce, eine ganz bestimmte Qualität des Materials unerlässlich ist. Der Kunst des Geschützgusses ist eine grosse Litteratur gewidmet. Die verschiedenen Methoden finden sich z. B. erörtert in dem Werke von Künzel: „Ueber Broncelegirungen und ihre Verwendbarkeit für Geschützrohre und technische Zwecke.“ Im Allgemeinen sucht man der Saigerung durch rasche Abkühlung des Gussstückes vorzubeugen und wählt eine möglichst niedrige Temperatur für den Guss. Häufig lässt man das Metall aus dem Schmelzofen zunächst in einen Vorherd und, nachdem es von den Schlickern befreit ist und sich genügend

abgekühlt hat, in die aus Lehm, Sand oder Metall (Gusseisen) hergestellten Formen fliessen. Wenn es auf vollkommenste Ausfüllung der Formen ankommt und die Festigkeitseigenschaften mehr in den Hintergrund treten, erhöht man die Giessbarkeit durch Zufügung anderer Metalle. Die Gasentwicklung in Folge von Sauerstoffaufnahme verhindert man durch Zusatz verschiedener Körper: Phosphor, Mangan, Silicium (Zink, Aluminium), welche die im Metallbade gelösten Oxyde zerstören und von deren günstiger Einwirkung auf die Festigkeit und Zähigkeit des Materials weiterhin die Rede sein wird (vrgl. auch Seite 308).

Das Schwindmass für die zehnprocentige Zinnbronce beträgt nach Künzel etwa 0,75, das des zwanzigprocentigen gegen 1,5 Proc.

Zu den bemerkenswerthen Eigenschaften der Bronce für ihre praktische Verwendbarkeit gehört ihre Klangfülle und ihre hohe Politurfähigkeit, welche letztere mit der Härte in Zusammenhang steht. Die naturharte oder durch Bearbeitung in der Kälte gehärtete Bronce verliert, wie d'Arcet fand (Bulletin de la Societé d'encouragement, **1814**, 289) einen Theil ihrer Härte und Sprödigkeit, wenn sie auf Dunkelrothglut erhitzt in Wasser abgelöscht wird. Man nennt diese Eigenschaft der Bronce, welche sich bei den zinnreicheren Broncen am stärksten zeigt und dem entsprechenden Verhalten des Stahles gerade entgegengesetzt ist, das Anlassen der Bronce.

Die Anwendung der Bronce ist gegenwärtig eine sehr ausgedehnte und eine ausserordentlich vielseitige. Zu den einzelnen Verwendungszwecken, bei denen bald die einen, bald die anderen ihrer Eigenschaften in den Vordergrund treten, verwendet man Legirungen verschiedener Zusammensetzung, zu denen ausser Kupfer und Zinn oft noch geringere Mengen von Zink und Blei treten. Diese Zusätze werden gegeben, theils um gewisse Eigenschaften der Broncen zu verstärken oder zu modificiren, theils um die Legirung billiger zu machen.

Die Zusammensetzung, welche der Bronce im Alterthum gegeben wurde, ist noch jetzt für die nämlichen Verwendungszwecke: Kunstbronce, Spiegelbronce, Glockenbronce, Münzbronce im Wesentlichen dieselbe, wenn man von unbeabsichtigten, bei dem damaligen Stande der Metallurgie unvermeidlichen Beimengungen fremder Metalle absieht. In der „Broncezeit" war die Kupfer-Zinnlegirung wegen ihrer Härtungsfähigkeit das geeignetste Material zur Anfertigung von Waffen und schneidenden Werkzeugen. Man verstand die Bronce zu Schwertern, Dolchen, Pfeilspitzen, Aexten, Meisseln, Nadeln u. drgl. zu verarbeiten, wozu gegenwärtig ausschliesslich der Stahl dient; doch sind die wichtigsten Verwendungsgebiete, als Kanonenmetall und zu Maschinentheilen, welche die Bronce in der Neuzeit gefunden hat, den vorgenannten verwandt.

a. Geschützbronce. An die Geschützbronce (das Stückgut) werden die höchsten Anforderungen gestellt. Sie muss mit Härte und Festigkeit Elasticität und Zähigkeit in hohem Grade vereinigen, dass sie der Wirkung des Schusses ohne Verschleiss, bleibende Formveränderungen oder Zerspringen widersteht. Ausserdem dürfen die Zersetzungsprodukte des Pulvers sie chemisch nicht angreifen. Das Geschützmaterial besteht deshalb nur aus Kupfer und Zinn. Man hält

alle fremden Bestandtheile peinlich fern und verwendet zur Herstellung nur reine Metalle; höchstens werden geringe Mengen Zink oder Phosphorkupfer zur Erhöhung der Giessbarkeit, Festigkeit und Zähigkeit zugesetzt (vrgl. Seite 715). Als das geeignetste Mischungsverhältniss für die ordinäre Geschützbronce hat sich 10 Proc. Zinn auf 90 Proc. Kupfer ergeben. Die von dem österreichischen Major Uchatius als „Stahlbronce“ bezeichnete Legirung besteht ebenfalls aus reiner Zinnbronce mit 8 Proc. Zinngehalt. Sie ist zäher aber weicher als die zehnprocentige und ihre Besonderheit beruht darin, dass durch mechanische Bearbeitung in gewöhnlicher Temperatur (Durchtreiben von Stahlkolben mittelst hydraulischen Druckes) die Seelenwandungen gehärtet sind.

β. Kunstbronce. Bei den Kunstbroncen, dem edelsten Material für Bildsäulen und unzählige grosse und kleine Zierrathe des Kunstgewerbes, treten die Festigkeitseigenschaften weit zurück und ihr Aussehen (Farbe, Patina), sowie ihre Wetterbeständigkeit wird zur Hauptsache. Die echten Broncen bestehen aus 80 bis 90 Proc. Kupfer, 5 bis 8 Proc. Zinn und wechselnden Mengen von Zink und Blei. Das erste der beiden Metalle wird zugesetzt, um die Giessbarkeit der Bronce zu erhöhen, indem es sie leichtschmelziger und dünnflüssiger macht; das zweite benimmt ihr etwas die Sprödigkeit und Zähigkeit, so dass sie leichter bearbeitet werden kann, was bei Kunstbroncen, deren ganze Oberfläche ciselirt werden muss, von Wichtigkeit ist. Der Zusatz an beiden Metallen hat in gewissen Grenzen zu bleiben, wenn der eigenthümliche Charakter der Bronce gewahrt werden soll. Besonders wichtig ist dies für Denkmäler und Gegenstände aus Bronce, welche im Freien den Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Die Farbe des frischen Broncegusses ist gelbroth und nimmt mit der Zeit durch die Einwirkung der Atmosphärilien — in reiner Luft — einen braunen Ton mit hellgrünem Ueberzuge an: die so geschätzte Patina (Edelrost). Hiermit verglichen sind die Ueberzüge von Gussstücken aus Zink oder zinkreichem Kupfer (Messing) sehr unansehnlich. Der Zusatz von Zink zur Bronce ist also so zu bemessen, dass die Patinabildung nicht beeinträchtigt, und der von Blei, dass die Saigerung nicht zu stark wird. Leider ist die russige Atmosphäre unserer nordischen Städte der Patinabildung nicht günstig und die Ueberzüge der ehernen Bildwerke, in denen Schwefelkupfer und Kohlepartikelchen gefunden werden, erscheinen unrein, oft fast schwarz. Gewisse chinesische und japanesische Broncen zeichnen sich durch eine matte schwarze, nach Morin (D. Bd. 213, 358) künstlich durch Erhitzen hervorgerufene Patina aus. Sie enthalten 10 bis 16 Proc. Blei neben 0,5 bis 6 Proc. Zink und sind sehr zerbrechlich.

γ. Glockenbronce. Das Glockengut (Glockenspeise) besteht, abgesehen von zufälligen Verunreinigungen, nur aus Kupfer und Zinn. Die Legirung muss eine bedeutende Härte haben, da die Klangfülle mit der Härte zunimmt, und darf doch der Zähigkeit nicht entbehren, um durch die mächtigen Schläge des Klöppels nicht zu zerspringen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Bronce mit 20 bis 23 Proc. Zinn diese Eigenschaften in genügendem Masse vereinigt. Zur Herstellung der leichtschmelzigeren Glockenspeise dienen Flammöfen wie beim Stück-

gut. Zu einem Gusse sind oft sehr bedeutende Quantitäten Metall niederzuschmelzen. Die Kaiserglocke im Dom zu Köln wiegt z. B. 27 ts und die 1653 zu Moskau gegossene Riesenglocke erreichte das enorme Gewicht von 240 ts. Im Alterthume wurden nur kleine Glocken hergestellt.

Die chinesischen beckenartigen Instrumente, „Tamtam" und „Gongong" genannt, welche sich durch einen weithin vernehmbaren Ton auszeichnen, haben die Zusammensetzung des Glockengutes und sind in sehr geschickter Weise bei einer Temperatur unter Braunrothglut geschmiedet worden. (Untersuchungen von Riche: Ann. de Chémie et de Physique, 4 série, t. **XXX**, 351).

δ. Spiegelbronce. Von der Spiegelbronce wird hohe Politurfähigkeit verlangt, und da diese vom Härtegrade abhängt, können die spröden Broncen von 40 bis 70 Proc. Kupfergehalt dazu benützt werden. Da das Spiegelmetall ausserdem aber eine möglichst helle Farbe besitzen soll, wählt man ein Mischungsverhältniss von etwa ein Drittel Zinn und zwei Drittel Kupfer, bei welchem der gelblichweisse Farbenton des Glockengutes in reines Weiss übergeht, während nach der anderen Grenze zu ($^1/_3$ Cu, $^2/_3$ Sn) sich das Zinngrau mehr geltend macht. Die polirte Spiegelfläche darf auch nicht leicht anlaufen, deshalb verträgt die Legirung — Nickel etwa ausgenommen — keine Zusätze um die Härte noch zu erhöhen; Antimon und Arsen wenigstens üben schon in kleinen Mengen eine üble Wirkung aus.

Unter den Broncespiegeln finden sich Exemplare von ganz bedeutender Grösse. So wiegt z. B. ein Telescopspiegel zu Birr Castle in Irland, von der Zusammensetzung 70,14 Proc. Kupfer, 29,11 Proc. Zinn nebst geringen Mengen Eisen, Nickel und Zink, 5000 kg (W. J. **1881**, 131).

ε. Münzbronce. Zur Herstellung von Scheidemünze wird Kupfer, weil es für sich zu weich ist, nur in Legirung angewandt. Um der Münzenbronce die nöthige Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung im Verkehr zu geben, genügen wenige Procente Zinn; ausserdem wird die Legirung noch mit etwas Zink versetzt zu dem Zwecke, das Giessen in dünne Platten zu erleichtern. Die Bronce-Scheidemünze des deutschen Reiches und mancher anderer Staaten besteht aus 95 Th. Kupfer, 5 Th. Zinn und 1 Th. Zink.

Zu Denkmünzen und Preismedaillen verwendet man reine Zinnbronce mit 5 bis 10 Proc. Zinn, weil die erhöhten Schmelz- und Prägekosten bei der beschränkten Anzahl der Stücke wenig ins Gewicht fallen. Bei den zinnreicheren erhöht man die Prägbarkeit durch Anlassen der Bronce (vrgl. Seite 709).

ζ. Maschinenbronce. Für die Verwendung der Kupfer-Zinnlegirungen als Maschinenbronce zum Ersatz von Eisen und Stahl sind eines Theils ihre Festigkeitseigenschaften, auch im gegossenen Zustande, zumal ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung, anderen Theils ihre Beständigkeit chemischen Einflüssen gegenüber massgebend. Dazu kommt die Leichtigkeit, mit der sich komplicirte Maschinentheile (Zahnräder, Kammwalzen) oder solche von geringen Wandstärken (Cylinder für Pumpen, hydraulische Pressen etc.) giessen lassen, welche Konstruktionstheile auch nach der Auswechselung ihren Metallwerth behalten.

Die Bronce eignet sich wegen ihrer leicht regulirbaren Härte vorzüglich zu Axenlagern, Dichtungsringen für Kolben, Schieber und alle derartigen Maschinentheile, welche sich mit Eisen oder Stahl reiben. Wenn die reibenden Theile von gleicher Härte sind, erleiden beide die gleiche Abnutzung; je grösser aber die Härtedifferenz gewählt wird, desto mehr wird die Abnutzung eine einseitige, und desto rascher geht sie vor sich. Man richtet es nun so ein, dass den am leichtesten und mit den geringsten Kosten auszuwechselnden Theil (Kolbenring, Lager) als den weicheren vorzugsweise die Abnutzung trifft, ohne den Unterschied in der Härte gegen den zu schonenden Theil (Dampfcylinder, Achse) so gross zu machen, dass ein rascher Verschleiss erfolgt.

Die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse — verbunden mit ihren physikalischen Eigenschaften — macht die Bronce geeignet zu Drahtgeweben für Papierfabriken, Sieben an Pochwerken, Hochofendüsen, Zeugdruckwalzen, Grubenseilen, Schiffsbeschlägen, maschinelle Einrichtungen für Pulverfabriken und für manche anderen Konstruktionstheile.

Die Zusammensetzung der Bronce für die verschiedenen Verwendungen ist eine wechselnde und hat sich nach dem jedesmaligen Zwecke zu richten. Die meisten dieser Legirungen bestehen aus 80 bis 90 Th. Kupfer, 10 bis 18 Th. Zinn und 2 bis 4 Th. Zink; grössere Mengen Zink und Blei finden nur bei Lagermetallen und Kolbenringen Verwendung.

In der letzten Zeit hat die Aluminiumbronce angefangen die Zinnbronce in manchen der obigen Verwendungsarten zu ersetzen. Die Qualität der letzteren sucht man durch Zusätze von Phosphor, Mangan, Silicium zu verbessern, wovon weiter unten die Rede sein wird.

b. Aluminiumbronce. Ein Zusatz von Aluminium beeinflusst die Eigenschaften des Kupfers in ganz ähnlicher Weise nur verhältnismässig weit stärker als ein Zusatz von Zinn, und man hat der Kupfer-Aluminiumlegirung deshalb mit gutem Rechte den Namen einer Bronce beigelegt. Die Herstellung dieser Legirung, deren Vorzüge bereits seit einem Menschenalter bekannt waren, konnte erst seit wenigen Jahren in grösseren Quantitäten erfolgen, nachdem die ursprünglichen Schwierigkeiten der Aluminiumgewinnung überwunden waren; aber durch ihre vortrefflichen mechanischen Eigenschaften nimmt ihre technische Verwendung rasch zu, trotzdem der Preis des Aluminiums noch wesentlich höher ist als der des Zinns.

Zur Herstellung der Aluminiumbroncen werden Kupfer und Aluminium direkt zusammengeschmolzen, oder man verwendet statt des reinen Aluminiums elektrolytisch nach Héroult oder Cowles gewonnene hochprocentige Aluminium- und Silicium-Kupferlegirungen. In letzterem Falle erzielt man rascher homogene Broncen, denn auch die Güte dieser Legirung gewinnt durch Umschmelzen. Das Ausgehen von den Metallen ist aber für die Reinheit der Legirungen vortheilhafter. Zuerst wird das Kupfer ganz niedergeschmolzen und dann der trockene Aluminiumbarren darin untergetaucht, worauf letzteres alsbald unter starker Wärmeentwicklung aufgenommen wird, die aber

nicht allein von der chemischen Bindung der beiden Metalle herrührt, sondern theilweise davon, dass etwas Aluminium sich mit Kupferoxydul umsetzt. Diese günstige Eigenschaft, das Kupfer zu desoxydiren, welche das Aluminium mit Phosphor, Mangan und Silicium theilt, ist von wesentlichem Einfluss auf die Qualität der Legirung. Hierauf rührt man mit eisernem Löffel gut durch, wechselt denselben, wenn er rothwarm geworden ist, und giesst zuletzt bei Orangerothglut in Sandformen (früher in Kokillen) aus. In dem Maasse wie Festigkeit und Härte der Bronce gesteigert werden soll, wird siliciumhaltiges Aluminium oder ein Zusatz von Siliciumkupfer angewandt.

Die Aluminiumbronce liefert vortreffliche Güsse, nur ist ihr bedeutendes Schwindmaass (1,8 bis 2 Proc.) gehörig zu berücksichtigen und der Reinhaltung des Gussstückes von Oxydhäutchen die grösste Aufmerksamkeit zu widmen. Der Schmelzpunkt der zehnprocentigen Bronce liegt bei 950° C. Gasabsorption, findet nur bei starker Ueberhitzung statt. Saigerung ist bei Aluminiumbroncen nicht festgestellt worden. Die Legirung erstarrt plötzlich.

Die Aluminiumbroncen zeichnen sich je nach der Zusammensetzung durch grosse Härte, Festigkeit oder Zähigkeit aus, und gewisse Kompositionen vereinigen diese Eigenschaften in ausserordentlicher Weise. Man verarbeitet nur Broncen bis zu 10 Proc. Aluminiumgehalt, weil darüber hinaus die Sprödigkeit rasch zunimmt. Höherprocentige werden nur zu Legirungszwecken angefertigt.

Bei einem Gehalt von mehr als 20 Proc. Aluminium ist die Farbe bläulichweiss, von 20 bis 15 Proc. abwärts erscheint sie weiss, dann ins Gelbe übergehend, dessen Intensität sich bei 5 Proc. zu einem reinen Goldgelb steigert. Dreiprocentige Bronce hat die Farbe des rothen Goldes. Bei 140° nehmen die Aluminiumbroncen eine tiefgoldgelbe, sehr beständige Anlauffarbe an.

Die Volumgewichte der Aluminiumbroncen sind nach den Angaben in der Brochure „Die Anlagen der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft“ etc. zu Neuhausen in der Schweiz folgende:

Aluminium	20	15	10	7,5	5	Proc.
Volumgewicht (gefunden) . .	6,42	7,05	7,65	7,87	8,15	„
Volumgewicht (berechnet) . .	6,05	6,57	7,21	7,57	8,01	„
Differenz	+ 0,37	+ 0,47	+ 0,46	+ 0,30	+ 0,14	„

Wie bei den Zinnbroncen findet auch bei den Aluminiumbroncen eine Verdichtung statt, und es hat nach den vorstehenden Zahlen den Anschein, als ob das Kontraktionsmaximum bei einer Legirung stattfände, welche zwischen 10 und 15 Proc. Aluminium enthält. Dies würde die Legirung Cu_3Al (mit 12,49 Proc. Aluminium und 87,51 Proc. Kupfer) sein, eine Verbindung nach gleichen Aequivalenten wie Cu_3Sn, auf welche nach Riche in der Reihe der Zinnbroncen (D. Bd. 213, 150 ff.) das Kontraktionsmaximum fällt, ein Zusammentreffen, dessen Untersuchung vielleicht von Interesse wäre.

Von 10 Proc. Aluminiumgehalt abwärts wächst die Zähigkeit rasch, und die Bruchdehnung erreicht bei fünfprocentigem gegossenem Material 64 Proc. (a. d. dm) bei 40 kg Zugfestigkeit (a. d. qmm).

Durch Siliciumzusatz hat man es in der Hand, die Zugfestigkeit bis auf 80 kg zu steigern, wobei die Bruchdehnung auf 1 Proc. zurückgeht. Bronceguss hat bei gleicher Festigkeit wie Stahl die dreifache Bruchdehnung. Die Elasticitätsgrenze ist niedriger kann aber durch Bearbeitung diejenige des Stahles erreichen. Nähere Angaben über die Festigkeit der gegossenen Aluminiumbronce finden sich beim Aluminiummessing (vrgl. Seite 721).

Durch Walzen, Schmieden, Pressen lassen sich die Aluminiumbroncen gut verarbeiten. Die Schmiedetemperatur liegt zwischen dunkler und heller Kirschrothglut; siliciumfreie kann auch kalt noch geschmiedet werden. Zehnprocentige Bronce — mit oder ohne Silicium — ist bei Kirshrothglut so weich, dass sie in den Gesenken durch Schmieden und Pressen die feinsten Formen ausfüllt. Fünfprocentige Bronce lässt sich bei häufig wiederholtem Ausglühen auch wohl kalt walzen; höherprocentige können nur in rothwarmem Zustande gewalzt werden. Durch Bearbeitung bei möglichst niedriger Temperatur steigert sich (ohne dass die Dehnbarkeit sich stark vermindert) die Härte und Festigkeit der Bronce und sie nimmt dabei einen hohen Grad von Elasticität an.

Durch Abschrecken im rothglühenden Zustande wird die Aluminiumbronce ebenso wie die Zinnbronce weicher und geschmeidiger.

Das elektrische Leitungsvermögen der Aluminium-Kupferlegirungen ist gering, es beträgt

bei	1	5	10	Proc. Aluminiumgehalt
	18	13	6	Proc. von der Leitungsfähigkeit des

reinen Kupfers.

Hartlöthen mit Hilfe von Borax bietet bei Anwendung eines Lothes, bestehend aus 52 Proc. Kupfer, 46 Proc. Zink und 2 Proc. Zinn, gar keine Schwierigkeiten. Weichlöthen mit Zinnloth geht nur bei fünfprocentiger Bronce direkt; bei aluminiumreicherer hilft man sich durch vorheriges galvanisches Verkupfern der Löthstellen.

Reine Aluminiumbronce zeichnet sich aus durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkung chemischer Agentien, besonders die Angriffe des Sauerstoffs der Luft, des Meerwassers, der Sulfitlaugen, des Chlors u. a. Gegen organische Säuren ist sie zwar nicht ganz beständig, so dass es nicht gerathen ist, saure Speisen mit Gefässen von Aluminiumbronce in Berührung zu bringen. Auch ihre glänzende Oberfläche wird durch Berühren mit schweissigen Fingern leicht fleckig und unansehnlich; aber sie erleidet im Vergleich mit anderen Broncen den kleinsten Substanzenverlust, den geringsten Verschleiss durch chemische Angriffe. Dies Verhalten ändert sich sofort, sobald ein grösserer Siliciumgehalt hinzutritt, und ein Gehalt von Phosphor, Eisen, Zink (Phosphor-Bronce, Deltametall) macht die Legirungen leichter angreifbar. Man wählt deshalb für nautische und manche andere Zwecke, wo es auf möglichst geringen Verschleiss gegen chemische Agentien ankommt, die reine Aluminiumbronce und verzichtet darauf, ihre bereits ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften durch Zusatz anderer Körper noch weiter zu steigern.

Die Verwendbarkeit der Aluminiumbronce ist eine äusserst mannigfaltige. Sie ist besonders überall da am Platze, wo von einem

Material grosse Festigkeit und Härte im Verein mit Zähigkeit verlangt wird, und kann, soweit die mechanischen Eigenschaften in Frage kommen, mit Rothguss, Maschinenbronce (Phosphorbronce, Manganbronce), Deltametall und selbst mit Stahl in Wettbewerb treten. Die Aluminiumbronce eignet sich für Maschinentheile der verschiedensten Art, namentlich für solche, welche grosser Reibung, hohem Drucke und fortdauernden Stössen ausgesetzt sind, z. B. Kammwalzen, Schneckenräder, Pochschuhe, Kolbenstangen, Dynamo-Collectoren, Pulverwalzen etc. Das Metall passt zu Lagern jeder Art, weil seine Härte nicht mit Sprödigkeit gepaart ist. Neben den mechanischen Eigenschaften empfiehlt die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation die Aluminiumbronce für zahlreiche Zwecke. Bei der Anfertigung von Feuerbüchsen für Lokomotiven bietet sie wegen ihrer grösseren Festigkeit und Geschmeidigkeit einen guten Ersatz für das Kupfer; zu Drahtseilen verarbeitet gewährt sie wegen ihrer grösseren Bruchdehnung weit grössere Sicherheit als Seile aus Stahldraht. Zudem behalten erstere nach der Ausserbetriebsetzung ihren Metallwerth. Wegen ihrer Beständigkeit gegen Einwirkung von Chemikalien und ihrer Unempfindlichkeit gegen Seewasser ist die hochprocentige Aluminiumbronce gut zu allerlei Apparaten für chemische Fabriken uud zu Schiffstheilen: Schiffsschrauben, Propellerwellen, Schiffsbeschlag u. drgl. zu verwenden. In's Gewicht fällt hierbei noch besonders die Leichtigkeit, in der diese Konstruktionstheile ausgeführt werden können, denn bei gleicher Festigkeit werden sie 3,39 mal leichter als solche aus Phosphorbronce und die Beschläge 3,44 mal leichter als kupferne. Auch Aluminium-Bronceröhren sind bei gleicher Leistung 3,5 mal leichter als Kupfer- oder Messingröhren. Ausserdem steht den Aluminiumbroncen der ganze Verwendungsbereich der Zinnbroncen zu kunstgewerblichen Gegenständen offen. Ob die Aluminiumbronce berufen ist den Stahl als Material für Kanonen zu verdrängen, ist einstweilen wenig wahrscheinlich, obgleich es an Vorschlägen dazu nicht fehlt.

c. Phosphorbronce, Manganbronce, Siliciumbronce. Das Aluminium erhöht, abgesehen von den Eigenschaften, welche es der Aluminium-Kupferlegirung als Bronce bildendes Metall mittheilt, die Festigkeit und Dehnbarkeit des Kupfers in hohem Grade, indem es ihm den Sauerstoff entzieht (vrgl. Seite 713). In gleicher Weise wirken mehr oder weniger alle leichter als das Kupfer oxydirbaren Metalle und Metalloide: Natrium, Calcium, Mangan, Eisen, Zink, Blei, Arsen, Phosphor etc., falls sie im Kupfer unlösliche Oxyde bilden und nicht durch ihre Gegenwart die in Frage stehenden Eigenschaften der Legirung verschlechtern, denn sie müssen in einem gewissen Ueberschusse zugesetzt werden, wenn die Entziehung des Sauerstoffs vollständig sein soll. Ein Zusatz von Zink z. B. bis zum Betrage von etwa 2 Proc. erhöht die Festigkeit und Zähigkeit der Zinnbronce; darüber hinaus tritt eine Verminderung dieser Eigenschaften ein. Blei beeinträchtigt schon bei einem Gehalte von weniger als 0,5 Proc. die Eigenschaften des Metalls (vrgl. Seite 308).

Die wohlthätige Einwirkung eines Zusatzes von Phosphor auf flüssiges Kupferraffinad oder Zinnbronce ist durch Künzel („Ueber

Broncelegirungen" etc., Dresden 1875) allgemeiner bekannt geworden. Seitdem wird vielfach ein Phosphorzusatz beim Herstellen und Umschmelzen von Kupferlegirungen in Form von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn gegeben (vrgl. Seite 307 bis 309). Das letztere wird durch Auflösen von etwa 10 Proc. Phosphor in geschmolzenem Zinn, das erstere wegen seiner hohen Schmelztemperatur durch reducirendes Zusammenschmelzen von 4 Theilen saurem phosphorsaurem Kalk mit 1 Th. Kohle nebst etwas Kieselsäure und 2 Th. granulirtem Kupfer gewonnen, wobei es leicht bis zu 15 Proc. Phosphor aufnimmt.

Der Rückhalt an Phosphor in der Bronce, also der Ueberschuss des zur Desoxydation erforderlichen, darf einige Zehntel Procent nicht übersteigen, weil dadurch zwar zunächst noch die Festigkeit (ebenso wie die Schmelzbarkeit) steigt, aber die Zähigkeit rasch abnimmt. Darnach ist der Phosphorzusatz zu bemessen. Den Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der Zinnbronce zeigen Versuche der K. K. Geschützgiesserei in Wien, welche Daten dem erwähnten Werke von Künzel entnommen sind:

	Absolute Festigkeit	Elasticitätsgrenze	Streckung in Procenten.
	Kilogramm auf den Quadratmillimeter.		
Phosphorbronce geschmiedet	56,6 bis 55,4	38 bis 28	1,6 bis 2,26
Dieselbe ausgeglüht . .	36,0 bis 33,4	6 bis 4	20,66 bis 14,66
NormaleGeschützbronze	22	3,85	15
Krupp'scher Gussstahl .	50	10	11
Steirisches Schmiedeeisen	47	11	22

Bei hart gezogenem Draht sind Festigkeiten bis zu 112 kg auf den Quadratmillimeter beobachtet worden; derselbe Draht zeigte nach dem Ausglühen 41 kg.

Der Verwendungsbereich der Phosphorbronce ist der früher für die Zinnbronce angegebene, und in Wirklichkeit ist sie nur *eine mit Phosphor behandelte Zinnbronce*. Durch den Phosphorzusatz soll auch die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse verstärkt werden; doch sind vergleichende Versuche mit der Zinnbronce nicht aufzufinden. Für manche Einflüsse ist ein grösserer Gehalt an Phosphor ebenso unzuträglich wie der an Silicium; im Seewasser aber erlitt Phosphor-Bronceblech (als Schiffsbeschlag verwandt) unter gleichen Umständen nur einen Verlust von 1,16 Proc., während derselbe bei englischem Kupferblech 3,04 Proc. betrug.

Mangan übt die gleiche desoxydirende Wirkung auf Kupferlegirungen, wie Phosphor und ist in gewisser Weise vorzuziehen, da ein Ueberschuss von Mangan weniger schädlich wirkt. Nach den Untersuchungen von *Künzel* (dessen Werk Seite 43), kann das Mangan das Zinn sogar einigermassen ersetzen. Eine Mangan-Kupferlegirung mit 10 Proc. Mangan zeigte eine absolute Festigkeit von 18,7 kg und eine Elasticitätsgrenze von 10,8 kg auf den Quadratmillimeter bei 8,3 Proc. Dehnung. Trotzdem vermeidet man einen grösseren Mangangehalt, weil eine konstante Zusammensetzung wegen der leichten Oxydirbarkeit des Mangans nicht zu erreichen ist und weil der Schmelzpunkt dadurch erhöht wird.

Man setzt das Mangan in Form von Mangankupfer, durch gemeinsame Reduktion der Sauerstoffverbindungen beider Metalle erhalten, zu der geschmolzenen Legirung. Ferromangan (achtzigprocentig) ist weniger zu empfehlen, weil auf diese Weise zugleich etwa ein Procent Eisen in die Bronce gebracht wird.

Garrison berichtet (Journ. of the Frankl. Inst. **1891**, Bd. **101**, 443 bis 456) über verschiedene amerikanische und englische Werke, welche „Manganbroncen" zu Schiffsschrauben u. drgl. herstellen. Es handelt sich dabei offenbar um desoxydirte Zinnbroncen. Auffallend ist der hohe Grad von Dehnung, im Vergleich zu den übrigen Festigkeitseigenschaften, welchen kaltgewalzte Bronce haben soll. Es wird z. B. für eine durch Zusatz von Ferromangan erzeugte Bronce eine Zugfestigkeit von 63 kg mit 10 Proc. Dehnung angegeben, während die Elasticitätsgrenze bei 47 bis 53 kg Belastung auf den Quadratmillimeter liegen soll.

Silicium wird dem Metallbade in Form von Siliciumkupfer oder Siliciumaluminium zugesetzt. Es hat dieselbe desoxydirende Wirkung wie die vorher erwähnten Körper und vermehrt schon in sehr kleinen Mengen die Festigkeit und Härte in hohem Grade, wobei zugleich die Sprödigkeit sehr rasch zunimmt.

Siliciumaluminium wird auf elekrolytischem Wege durch Reduktion von kieselsaurer Thonerde gewonnen; für die Herstellung von Siliciumkupfer sind verschiedene Wege vorgeschlagen (D. R. P. Nr. 20 667; 27 570; 36 607). Schon die einfache Schmelzung von Kupfer mit Kieselsäure und Chlornatrium führt zum Ziele.

Die häufigste Verwendung wird von einem Siliciumzusatz gemacht, um die Festigkeit von Kupfer oder zinnarmer Bronce zu erhöhen und ihre Dehnbarkeit so weit zu vermindern, dass sie geeignet sind, Eisendraht bei Telegraphen- und Telephonleitungen zu ersetzen. Die elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers wird zwar durch den Siliciumgehalt stark beeinträchtigt, doch giebt es kein anderes Mittel um dem Kupfer die physikalischen Eigenschaften zu geben, welche es für diese Verwendung praktisch brauchbar machen.

Hampe theilt (Chemikerzeitung **1888**) folgende Untersuchungen über diese Verhältnisse mit:

	Gewöhnlicher Kupferdraht.	Telegraphendraht aus Siliciumbronze.	Telephondraht aus Siliciumbronze.
Kupfer	—	99,94	97,12
Zinn	—	0 03	1,14
Silicium	—	0,02	0,05
Eisen	—	Spur	Spur
Zink	—	—	1,12
Zugfestigkeit kg a. d. qmm. . . .	28	45	83
Leistungsfähigkeit .	100	98	43

B. Messing, Tombak und verwandte Legirungen.

a. Messing. Kupfer und Zink geben in vielen Verhältnissen brauchbare Legirungen. Ein Zusatz von Zink verleiht dem Kupfer bei weitem nicht den Grad der Härte wie ein solcher von Zinn und vermindert in geringerem Masse die Dehnbarkeit. Bis zu einem Gehalte von 35 Proc. Zink ist die Kupfer-Zinklegirung nur bei gewöhnlicher Temperatur durch Walzen, Ziehen, Schmieden zu verarbeiten; doch nimmt die Geschmeidigkeit erst über 50 Proc. Zink so weit ab, dass sie jede kalte Bearbeitung ausschliesst. Mit 60 bis 70 Proc. Zink ist das Messing äusserst spröde; darüber hinaus nähert es sich den Eigenschaften des Zinks (vrgl. Zinnbroncen) und ist bei einer mässigen Wärme unter der Glühhitze dehnbar.

Messing mit 35 bis 40 Proc. Zink lässt sich sowohl kalt wie in der Rothglut verarbeiten.

Die Farbe der Zink-Kupferlegirungen ändert sich je nach dem Kupfergehalt von Kupferroth durch Gelb bis zu dem bläulichen Weiss des Zinks, jedoch nicht stetig. Legirungen bis zu 18 Proc. Zinkgehalt werden als Tombak (Rothguss) bezeichnet im Unterschiede von den höherprocentigen, welche den Namen Messing (Gelbguss) führen. Tombak mit 7 bis 12 Proc. Zink ist rothgelb, von 12 bis 18 Proc. zeigt er ein reines Gelb (Goldgelb); bei den Messingsorten bis zu 30 Proc. Zink wird das Gelb bleicher, darüber hinaus aber wieder rother bis es über 50 Proc. in röthliches Weiss und über 60 Proc. in bläuliches Weiss übergeht.

Das Messing war den Römern schon bekannt, und wurde durch reducirendes Schmelzen von Kupfer (bezw. oxydischen Kupfererzen) mit Galmei gewonnen. Diese Methode der Gewinnung hat sich vereinzelt bis weit in's laufende Jahrhundert hinein erhalten; ist aber jetzt gänzlich veraltet. Gegenwärtig wird das Messing nur noch durch Zusammenschmelzen der Metalle hergestellt, wodurch man ein reines Produkt von bestimmten, zuverlässigen Eigenschaften erhält. Die Schmelzung auf der Sohle von Flammöfen hat sich bis jetzt, wegen der leichten Oxydirbarkeit und Flüchtigkeit des Zinks nicht bewährt; die Herstellung erfolgt in Tiegeln, welche in Windöfen mit Koks- oder Holzkohlenfeuerung, oder bei Anwendung roher Brennstoffe in Tiegel-Flammöfen eingesetzt werden. Man chargirt die vorgewärmten Tiegel entweder direkt mit Kupfer, Altmessing und Zink in abwechselnden Lagen und giebt eine Decke von Kohlenpulver oder man schmilzt zuerst das Kupfer mit dem alten Material ein und fügt dann erst das Zink hinzu. Trotzdem beläuft sich der Verlust an Zink — hauptsächlich durch Verflüchtigung — noch auf 5 bis 10 Proc. Wenn grössere Stücke gegossen werden sollen, oder um die Ungleichmässigkeit in der Zusammensetzung auszugleichen, giesst man den Inhalt der kleinen Tiegel in einen grösseren, den sogenannten Königstiegel, welcher — meistens leer — mit eingesetzt und zuerst herausgenommen wird. Da der Guss nur bei niederer, wenig über dem Schmelzpunkte liegender Temperatur erfolgen darf, lässt man den mit Kohle bedeckten Tiegel unter Umrühren mit einem Eisenstabe sich abkühlen oder, wenn es besonders auf die Schmiedbarkeit des Messings ankommt, überhitzt man die Legirung beim Schmelzen

stark und befördert die Abkühlung durch Einrühren und Auflösen von Messingschrot gleicher Zusammensetzung.

Das Giessen von Gussartikeln oder Stückmessing erfolgt in trockene Formen aus fettem Sande; Tafelmessing zum Auswalzen von Blechen und Draht wird zwischen Eisenplatten, früher auch zwischen Granitplatten — unter 45° Neigung — gegossen. Zum Auswalzen von Draht werden die Platten in Streifen zerschnitten. Nach dem Walzen erscheint das Gussstück schwarz durch einen Ueberzug von Kupferoxyd, von dem es durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure (Gelbbrennen) befreit wird.

Die Kupfer-Zinklegirungen zeigen nicht die Neigung zum Saigern wie die Zinnbronce. Der Schmelzpunkt erniedrigt sich mit dem Zinkgehalt immer mehr und liegt für die gewöhnlichen Messingsorten unter 1000° C.; zugleich wächst aber auch das Schwindmass, so dass es bei einem Zinkgehalt über 40 Proc. sehr schwer ist dichte Güsse zu bekommen, weil das Metall zum Lunkern (Bildung von Hohlräumen im Inneren) neigt.

Bei der Bearbeitung im kalten Zustande wird das Messing rasch hart und spröde, so dass Bleche und Draht häufig ausgeglüht werden müssen. Das Messing theilt die Eigenschaft der Bronce, durch „Anlassen“ (Ablöschen im glühenden Zustande) weicher und geschmeidiger zu werden.

Wenn das Messing auch die gleiche Giessbarkeit hat wie die Zinnbronce und sie an Bearbeitungsfähigkeit übertrifft, so steht es ihr bezüglich des Widerstandes gegen chemische Einflüsse weit nach. Säuren und Alkalien greifen es leicht an und durch die Einwirkung der Atmosphärilien wird es bald schwarz. Es ist bekannt, dass Messingtheile immer und immer wieder geputzt werden müssen, wenn sie blank und glänzend bleiben sollen.

Der weite Spielraum für den Zusatz des im Verhältniss zum Kupfer wohlfeilen Zinks ermöglicht es, sehr billige Messingsorten herzustellen. Die Gelbgiesser gehen mit dem Zinkzusatz, wenn die Festigkeit nicht in Frage kommt, bis zu 50 Proc. Beim ordinären Gelbguss für allerlei Haushalt- und anderes Geräth: Fasshähne, Leuchter, Mörser, Thürklinken, Griffe etc. etc. werden Messingdrehspähne und Abfälle von den Mechanikern und aus den Maschinenfabriken mit verarbeitet, wodurch Zinn und mancherlei Verunreinigungen, wie Eisen, Blei etc. in das Metall hineinkommen. Die Qualität genügt, wenn die Gusswaaren sich noch leidlich mit der Feile und auf der Drehbank bearbeiten lassen. Hierhin gehören auch die als Weissmessing bezeichneten Waaren mit sehr hohem Zinkgehalt.

Feines Gussmessing, welches zu Maschinentheilen, Gegenständen des Kunstgewerbes und selbst zu Kunstdenkmälern Verwendung findet, erhält je nach den Ansprüchen, welche an seine Festigkeit gestellt werden, eine verschiedene Zusammensetzung und wird aus reineren Rohmaterialien hergestellt. Der Zinkgehalt schwankt zwischen 20 bis 45 Proc. und ist, wenn der Guss dicht und leicht mit dem Meissel zu bearbeiten (ciseliren) sein soll, niedrig zu wählen. Letztere Eigenschaft befördert auch ein geringer Bleigehalt. Um die Härte zu steigern, wird ein Zusatz von Zinn gegeben, welches auch die Politurfähigkeit des Mes-

sings erhöht. Messingsorten dieser Art, deren qualitative Zusammensetzung mit der mancher Kunst- und Maschinenbroncen übereinstimmt, wird häufig mit Unrecht der Name Bronce beigelegt.

Je höher die Ansprüche sind, welche an die Zähigkeit und Geschmeidigkeit des Messings gestellt werden, desto geringer muss sein Zinkgehalt sein. Zur Herstellung von Messingguss, welcher zur Anfertigung von Draht und Blech dienen soll, nimmt man nur die reinsten Rohmaterialien und vermeidet alle Zusätze. Die beste Qualität Blech — unter anderem für Klanginstrumente verwendet — enthält nur ca. 20 Proc. Zink, einer mittleren Qualität giebt man bis 30 Proc. und nur zur Anfertigung ganz geringer, billiger Waaren geht man darüber hinaus.

b. Tombak. Als Tombak (angeblich von dem malayischen tambaga = Kupfer) werden diejenigen Kupfer-Zinklegirungen bezeichnet, welche weniger als 18 Proc. Zink enthalten und sich durch eine goldgelbe bis orangerothe Farbe auszeichnen. Die Herstellung der Gussstücke (Rothguss) und ihre Verarbeitung zu Blech und Draht geschieht in derselben Weise wie beim Messing. In der Hitze ist der Tombak nicht zu verarbeiten; dagegen nähert sich bei gewöhnlicher Temperatur seine Geschmeidigkeit derjenigen des Kupfers, so dass er sich durch Drücken auf der Drehbank, Ausplatten mit dem Hammer (unechtes Blattgold) und Pressen unter Schlagwerken (Knöpfe, Schmucksachen) vorzüglich verarbeiten lässt. Die Bestimmung zu Blech und Draht erfordert natürlich das Fernhalten aller Körper, welche Härte und Sprödigkeit hervorrufen; wenn die Gussstücke aber als solche zu Maschinentheilen, Kunstdenkmälern u. drgl. Verwendung finden, so setzt man dem Rothguss ebenso wie dem Gelbguss Zinn und Blei zu, wodurch ebenfalls die Grenzlinie gegen die kupferreichen Broncen verwischt wird.

Die schöne goldähnliche Farbe der Tombaksorten zwischen 12 und 18 Proc. Zinkgehalt ist Veranlassung gewesen, dass das Kunstgewerbe die daraus gefertigten „unechten Goldwaaren" mit hochtönenden, zum Theil rasch vergänglichen Namen wie: Pinchbeak, Talmigold, Crysorin, Prinzmetall, Oreïde, Cuivrepoli, Chrysokalk (Goldkupfer), Mannheimer Gold (Similor) u. drgl. bezeichnete. Die beiden letzten dieser Legirungen haben einen höheren Zinngehalt, wodurch sie den Broncen näher treten; andere sind, damit sie nicht alsbald durch Schwarzanlaufen ihre eigentliche Qualität zeigen, galvanisch mit einem Hauche von Gold überzogen.

c. Delta-Metall. Ein mässiger Eisengehalt steigert die Schmiedbarkeit des Messings mit 60 Proc. Kupfergehalt in der Rothglut und vergrössert zugleich seine Festigkeit und Zähigkeit. Diese Thatsache war längst bekannt und bereits früher durch die Erfinder der Legirungen: Aichmetall und Sterrometall (mit 1 bis 4 Proc. Eisen) fruktificirt worden. Neuerdings macht eine ebenso zusammengesetzte, aber anders hergestellte Legirung, das Deltametall, von sich reden (D.R.P. No. 22620 und 28546). Um eine gleichmässige Legirung zu gewinnen, wird zunächst das Eisen in geschmolzenem, überhitztem Zink aufgelöst, welches über 8 Proc. davon aufnimmt, und von dieser Zink-Eisenlegirung ein entsprechendes Quantum mit den anderen

Metallen vermischt. Ausserdem wird das Deltametall mit Phosphorkupfer bezw. Mangankupfer behandelt.

Zugfestigkeit und Dehnung des Deltametalles finden sich mit den korrespondirenden Zahlen von Messing und Phosphorbronce zum Vergleich zusammengestellt:

	Gewöhnlicher Messingguss	Messingblech I. Qual. ausgeglüht	Deltametall Guss	Deltametall bei Rothgluth gewalzt.	Phosphorbronce (Guss)
Zugfestigkeit kg a. d. qmm.	16	38	32 bis 38	50 (Mittel)	29
Dehnung in Proc.	6	50	10 bis 19	13	17,5

Zweifellos verdankt das Deltametall seine Festigkeit und Zähigkeit zum grossen Theil dem Zusatz von Phosphorkupfer und dasselbe wird der Fall sein bei ähnlichen Legirungen wie z. B. der Tobinbronce, welche ausser Eisen noch geringe Mengen Zinn und Blei enthalten.

d. Aluminiummessing. Einen besonders günstigen Einfluss auf die Eigenschaften des Messings übt ein mässiger Zusatz von Aluminium aus. Wie Zinn oder Eisen erhöht es die Festigkeit der Legirung; aber in viel stärkerem Masse macht es sie dünnflüssiger und steigert ihre Zähigkeit bis zu derjenigen der Aluminiumbronce. Nachstehende Tabelle bringt eine Uebersicht über diese Verhältnisse:

Aluminiummessing Guss mit 33 Proc. Zink			Aluminiumbronce Guss		
Aluminium Proc.	Zugfestigkeit kg a. d. qmm.	Dehnung Proc. a. d. dm.	Aluminium Proc.	Zugfestigkeit kg a. d. qmm.	Dehnung Proc. a. d. dm.
0,25	30	61	5,5	42	63
1	40	50	8,5	50	52
1,5	45,5	38,5	9	58,5	32,5
2	48,5	30,5	9,5	61	19
2,5	52	21	10	64	10,5
3	60,5	7,5	11	68	1,5
4	69	6,5	11,5	76	0,5
			100	10 bis 12	3

Je höher der Zinkgehalt, desto geringere Mengen Aluminium dürfen zugesetzt werden, wenn die Legirung nicht spröde werden soll. Ein Zusatz von 2 Proc. Aluminium wirkt bei 40proc. Messing schon ebenso stark wie bei 33proc. ein solcher von 3 bis 4 Proc. Derartiges Aluminiummessing (Guss) mit 1,36 Proc. Aluminium zeigte nach den Versuchen von Prof. Tetmajer 61 kg a. d. qmm Zugfestigkeit und 22,7 Proc. a. d. dm. Dehnung, übertrifft also noch den Gussstahl mit durchschnittlich 55 kg Zugfestigkeit und 14 Proc. Dehnung.

Aluminiummessing wird in derselben Weise hergestellt wie Aluminiumbronce, indem man das Aluminium vor oder nach dem Zink zufügt, oder man schmilzt hochprocentige Aluminiumbronce mit dem

Kupfer nieder und setzt dann das Zink zu. Auch das Giessen geschieht wie bei den Broncen (vrgl. Seite 713), bietet aber weniger Schwierigkeiten. Die bei niedriger Temperatur gegossenen Stücke müssen allmählich von selbst erkalten, da plötzliche Abkühlung (Abschrecken) sie brüchig macht.

Aluminiummessing mit 40 Proc. Zink lässt sich mit jedem Aluminiumgehalt bei Rothglut schmieden; bei 33 proc. Messing, welches an und für sich in der Hitze nicht bearbeitet werden kann, steigert sich die Temperatur der Bearbeitungsfähigkeit allmählich mit wachsendem Aluminiumzusatz, bis sie bei einem solchen von 2 bis 3,5 Proc. die Braun- bis Dunkelrothglut erreicht.

Der Verwendungsbereich des weit wohlfeileren Aluminiummessings ist im Allgemeinen derselbe, wie der der Aluminiumbronce, soweit nicht besondere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und chemische Einflüsse in Frage kommen.

Bei einer Legirung, welche unter dem Namen Duranametall von den Metallwerken (Hupertz und Harkort) zu Düren an die deutsche Marine geliefert wird, sind die günstigen Einwirkungen eines Zusatzes von Zinn, von Aluminium und von Eisen zum Messing vereinigt zur Geltung gebracht. Nach Analysen des Prof. von Knorre ist die mittlere Zusammensetzung der Legirung (Ztschr. f. angew. Chemie **1894**, Heft 8.)

Sn (+ Sb)	Fe	Al	Cu	Zn
2,22	1,71	1,70	64,78	29,50 Proc.

Die Festigkeitseigenschaften derselben im verdichteten (geschmiedeten oder gewalzten) Zustande sind folgende:

Zugfestigkeit a. d. qmm.	Dehnung auf 100 mm.	Streckgrenze a. d. qmm.
58 kg	14 Proc.	48 kg.

2. Nickellegirungen.

a. Nickelkupfer-Legirungen. Ein Zusatz von Nickel verleiht dem Kupfer eine grosse Härte, und da sich die Legirung durch Beständigkeit auszeichnet, ist sie von vielen Staaten als Metall für Scheidemünzen gewählt worden. Reines Nickel bietet der Bearbeitung grosse Schwierigkeiten, deren man erst in der neuesten Zeit Herr geworden ist (vrgl. Seite 252). Dasselbe ist auch noch der Fall bei der aus 4 Th. Kupfer und 3 Th. Nickel zusammengesetzten Legirung, welche die schönste (weisse) Farbe zeigt; besser, wenn auch noch schwierig, lässt sich die Legirung mit 25 Proc. Nickel und 75 Proc. Kupfer verarbeiten, aus der Deutschland, Belgien, die Ver. Staaten v. N.A. und Brasilien ihre Nickelmünzen prägen. Wegen der stark färbenden Kraft des Nickels ist die Farbe dieser Legirung noch grauweiss und zeigt nur einen leichten Stich in's Gelbe.

Eine Minargent genannte Legirung, bestehend aus 100 Th. Kupfer, 70 Th. Nickel, 5 Th. Wolfram, 1 Th. Aluminium ist dem Silber an Farbe und Glanz ähnlich und sehr hart.

b. Neusilber oder Argentan. Die mit vorstehenden Namen bezeichneten Legirungen bestehen im Wesentlichen aus Nickel, Kupfer und Zink. Aus China wurden schon im vorigen Jahrhundert Waaren von dieser Zusammensetzung unter dem Namen Packfong (eigentlich Pack-Tong = weisses Kupfer) importirt; in Europa ging man aber erst seit 1824, als das Nickel hüttenmännisch bei uns gewonnen wurde, zur Fabrikation ähnlicher Erzeugnisse über. Es lag damals das Bestreben vor, ein zwischen Zinn und Silber liegendes für Tafelgeräthe geeignetes Zwischenmetall zu schaffen, da Messing und Bronce für diese Zwecke nicht säurebeständig genug sind. Dies kommt klar zum Ausdruck in einem Preisausschreiben des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses (Verhandlungen 1823, 17) für die Herstellung einer dem zwölflöthigen Silber an Farbe gleichen, zu Löffeln, Leuchtern und anderen getriebenen Gegenständen verarbeitbaren Legirung, welche in den gewöhnlichen Speisen unauflöslich sein und nur höchstens ein Sechstel so viel als Silber kosten solle. Den Platz als schönes, wohlfeiles und beständiges Metall für Tafelgeräth hat das Neusilber, auch Argentan, wie es in Deutschland genannt wird, — in Oesterreich heisst es Alpaka, in Frankreich Maillechort — trotz des Ansturmes so manches Neuen bis jetzt behauptet.

Das Neusilber übertrifft das Messing an Härte und Festigkeit und vor allem an Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Es behält an der Luft seine Farbe und seinen Glanz bei und wird von verdünnten Säuren kaum angegriffen. Da das Neusilber durch Walzen, Pressen, Drücken bei gewöhnlicher Temperatur verarbeitet wird, so kommt es bei seiner grossen, natürlichen Härte sehr auf die Verwendung reiner Rohmaterialien an. Das auf trockenem Wege hergestellte Nickel ist nicht immer arsenfrei (vrgl. Seite 242 ff., 250) und grade Arsen wirkt sehr nachtheilig, indem schon geringe Mengen davon die Legirung spröde machen. Eisen schadet weniger; doch wählt man für die besten, geschmeidigsten Neusilbersorten das auf nassem Wege gewonnene, sehr reine Nickel (vrgl. Seite 245 ff.) und wendet beim Schmelzen einen Zusatz von Phosphorkupfer oder Phosphormangan an.

Die Zusammensetzung des Neusilbers ist eine in weiten Grenzen wechselnde und richtet sich nach dem Verwendungszweck und dem gewünschten Preise der Legirung. Ein hoher Zusatz von Nickel steigert ihre guten Eigenschaften: Farbe, Härte, Beständigkeit; macht sie aber auch zugleich schwerer bearbeitbar, sowohl in Bezug auf Schmelzung, wie auf mechanische Behandlung, wodurch die Herstellungskosten weit rascher wachsen, als der hohe Preis des Nickels an und für sich bedingt. Zink, das billigste der drei Metalle, setzt den Schmelzpunkt herunter und erhöht die Giessbarkeit; in grösserer Menge aber paralysirt es die vom Kupfer der Legirung ertheilte Geschmeidigkeit und macht die Legirung weniger beständig gegen chemische Einflüsse.

Der Nickelgehalt schwankt in besseren europäischen Neusilbersorten von 11 bis 34, der Zinkgehalt von 17 bis 36 und der Kupfergehalt von 48 bis 64 Proc. Um die Extreme zu zeigen, mag die Zusammensetzung einiger zu Blech bestimmter Legirungen (nach Krupp, „Die Legirungen“) angeführt werden:

	Nickel	Zink	Kupfer
Englisches Neusilber	19	17	64
	11	26	63
Französisches „	20	30	50
Deutsches „	22	26	52
	11	30	59
Oesterreichisches Neusilber . .	25	25	50
Chinesisches „ .	44	40	16
	26	37	37

Für die Herstellung des Neusilbers, welche in Graphittiegeln geschieht, haben sich zwei Methoden herausgebildet: die deutsche und die englische. Nach der ersten wird entweder das Nickel und das Kupfer, beziehungsweise die hüttenmännisch erzeugte Nickel-Kupferlegirung nebst den Neusilberabfällen im geschlossenen Tiegel zuerst eingeschmolzen und dann das Zink eingerührt; oder man schmilzt sämmtliches Zink mit einem Theile des Kupfers und Nickels und löst den Rest der beiden Metalle in dem Bade auf. Die Chargirung erfolgt dabei in der Weise, dass die kleinstückigen Metalle in abwechselnden Lagen — zu unterst und zu oberst Kupfer — in die Tiegel eingetragen und mit einer Schicht Holzkohlenpulver bedeckt werden. Nach dem englischen Verfahren stellt man aus dem gesammten Zink und einem Theile des Kupfers zunächst Messing her und zerschlägt dies in kleine Stücke. Hierauf wird das Nickel mit dem Reste des Kupfers eingeschmolzen und das Produkt jener ersten Schmelzung mit der Nickel-Kupferlegirung vereinigt, wobei man den Metallspiegel mit Kohlenpulver bedeckt hält.

Bei den zinkärmeren Legirungen tritt die dem Nickel und Kupfer eigene Neigung zur Gasentwicklung stärker hervor, der man früher zu begegnen suchte, indem man durch Einführen von Pech die gelösten Oxyde zerstörte. Gegenwärtig erreicht man diesen Zweck sicherer durch Zusatz von Phosphor- oder Mangankupfer.

Das Giessen des Neusilbers geschieht bei hoher Temperatur. Zum Auswalzen werden entweder dünne Platten zwischen Eisenplatten gegossen, wobei man das Metall von unten aufsteigen lässt, oder man giesst dickere Stücke, welche durch Sägen in dünne Platten zerlegt werden, weil es auf diese Weise leichter gelingt, homogenes Material, frei von Gasblasen, zu erhalten.

Einige Neusilbersorten vertragen zwar die Bearbeitung in dunkler Rothglut; zumeist aber erfolgt das Auswalzen bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Ausglühen, um die in Folge der Bearbeitung auftretende Härte und Sprödigkeit zu beseitigen. Dies wird besonders im Anfange nach wenigen Durchstichen nöthig, so lange sich noch der Einfluss einer gröberen krystallinischen Struktur geltend macht.

Neusilber für Gussstücke erhält meist einen Bleizusatz von 1 bis 3 Proc., um die Giessbarkeit zu erhöhen. Ausserdem sind noch manche andere Metalle in die Legirung eingeführt worden, wie Cadmium, Antimon, Silber. Zinn, Mangan, wobei oft nicht zu erkennen ist, in welcher Weise sie die Qualität der Komposition verbessern sollen. Häufig liegt nur die Absicht vor, dem nur unwesentlich modificirten Neusilber einen neuen, tönenden Namen zu geben und gut bezahlte Modewaaren zu schaffen. Ein Zusatz von einigen Procenten Silber, wie ihn das

Chinasilber (Perusilber) und auch das Metall der Schweizer Scheidemünzen aufweist, verbessert die Qualitäten des Neusilbers nicht. Zinn wirkt wie bei der Bronce und beim Messing; es macht die Legirung härter, politurfähiger und hebt die Klangfülle. Mangan ist dank seiner stark färbenden und härtenden Wirkung wohl im Stande, das Nickel zu ersetzen. Man hat auch in der That mehrfach versucht Mangan-Zink-Kupfer-Legirungen, welche mit Hülfe von Cupromangan oder hochprocentigem Ferromangan — weil auch Eisen die Farbe nicht beeinträchtigt — hergestellt waren, in den Handel zu bringen, ohne indessen damit sonderlichen Erfolg zu haben, denn wegen der leichten Oxydirbarkeit des Mangans geht der Legirung die Beständigkeit ab.

Gegenstände aus Neusilber werden vielfach galvanisch versilbert, wozu die Legirung sehr geeignet ist. Man hat für diese Waaren die Namen Alfénide, Argiroide u. s. w. erfunden. Die Silberschicht wird in verschiedener Dicke aufgetragen. Oft scheuert sie sich an der Spitze und der Wölbung von Löffeln bald ab, und wenn dann ein ordinäres, gelbes Neusilber mit 6 Proc. Nickel zum Vorschein kommt, verdienen derartige Erzeugnisse mit gutem Rechte die Bezeichnung billig und schlecht.

c, Legirungen von Nickel bezw. Kobalt mit Aluminium. Seitdem Aluminium in grösserem Massstabe technisch hergestellt wird, ist dieses Metall vielfach zur Bildung von neuen Legirungen versucht worden. Ueber die Erfolge ist nur bei den Broncen und beim Eisen näheres bekannt geworden; doch mögen einige Legirungen, die für Juwelierarbeiten bestimmt sind, erwähnt werden:

	Ni	Co	Al	Sn	Cu	Fe	Au
Rosëin . . .	40	—	30	20	—	—	10
Sonnenbronce .	—	40—60	10	—	30—40	—	—
Metallin . . .	—	35	25	—	30	10	—

3. Gold- und Silberlegirungen.

Das Gold ist im reinen Zustande das geschmeidigste Metall; wird aber wegen seiner geringen Härte nur selten unlegirt verwendet, weil bei seiner Kostbarkeit durch den Verschleiss bei der Benutzung die empfindlichsten Verluste entstehen würden.

Das Gold ist das Währungsmetall par excellence. Von der gesammten Produktion wird fast die Hälfte zu Münzzwecken (Münzen und Barren) und der Rest zum weitaus grössten Theile zu Schmucksachen und Werken des Kunstgewerbes verarbeitet. Aehnlich verhält es sich mit dem Silber, von dem über drei Viertel der Produktion zu Umlauf- und Deckungsmitteln im Geldverkehr dienen (vrgl. Seite 542, 594).

Am häufigsten — zu Münzzwecken gegenwärtig ausschliesslich — wird Gold und Silber mit Kupfer legirt. Zu Zwecken des Kunstgewerbes wird das Gold auch häufig mit Silber oder mit Silber und Kupfer zugleich gemischt. Nur diese beiden Metalle haben sich als tauglich erwiesen, in grösserer Menge zugesetzt, die Härte des Goldes zu steigern ohne seine Geschmeidigkeit zu sehr zu beeinträchtigen, andere Metalle treten zur Legirung nur dann hinzu, wenn es gilt den Farbenton zu modificiren.

a. Goldlegirungen. Gold legirt sich mit Kupfer und Silber leicht in allen Verhältnissen ohne zu saigern. Das Zusammenschmelzen der Metalle wird meist in Graphittiegeln — selten in hessischen Tiegeln — vorgenommen, welche in Windöfen, in den Münzen auch in Gastiegelöfen, erhitzt werden. Zuerst verflüssigt man das schwerschmelzige Gold, fügt die anderen Metalle in kleinen Stücken hinzu, befördert die Mischung durch Rühren mit Graphitstäben und sichert sich gegen Verluste durch Verdampfung vermittelst der Vorrichtungen, welche an anderer Stelle Erwähnung gefunden haben. Das Ausgiessen erfolgt in gusseiserne Eingüsse. Die Barren werden kalt gewalzt unter häufigem Ausglühen, um die hart gewordenen Stücke wieder geschmeidig zu machen.

Die Metalle müssen im reinen Zustande angewandt werden, weil Gold gegen manche Verunreinigungen sehr empfindlich ist. Schon ganz geringe Mengen Blei, Antimon, Arsen rauben ihm seine Geschmeidigkeit und ähnlich wirken Wismuth, Zinn, Zink, welche im Goldloth vorkommen. Alte Goldsachen sind daher vor der neuen Verwendung durch Raffination im Schmelztiegel oder, wenn nöthig, durch Scheiden zu reinigen.

Das Legirungsverhältniss der Gold- und Silbermünzen ist in den meisten Ländern gesetzlich geregelt. Bei Goldlegirungen rechnete man früher nach Karaten und bei Silberlegirungen nach Lothen. Feingold enthielt 24 Karat und eine Mark Feinsilber 16 Loth. Achtzehnkarätiges Gold und zwölflöthiges Silber enthielten mithin 18 bezw. 12 Theile (75 Proc.) Feingold oder Feinsilber und 6 bezw. 4 Theile (25 Proc.) fremdes Metall. Seit der Einführung von Mass und Gewicht nach dem Decimalsystem drückt man den Feingehalt der Legirungen nach Tausendtheilen aus; obige beiden Legirungen enthalten demnach 750 Tausendtheile Feingold bezw. Feinsilber.

Die Legirung des Goldes mit Kupfer heisst die rothe, die mit Silber die weisse und die mit beiden Metallen die gemischte Karatirung. Von den wechselvollen Farben dieser Legirungen, dem farbigen Gold, machen Fabrikanten von Goldwaaren durch effektvolle Nebeneinanderstellung häufig Gebrauch: Gleiche Theile Gold und Kupfer geben eine hochrothe, 3 Th. Gold auf 1 Th. Silber und 1 Th. Kupfer eine hellrothe, 4 Th. Gold auf 3 Th. Silber und 1 Th. Kupfer eine hochgelbe Farbe. Die Gold-Silberlegirung mit überwiegendem Goldgehalte besonders bei Zusatz von $1/3$ bis $1/4$ Silber zeigt einen entschieden grünen Ton, der durch Cadmiumzusatz in gewissen Verhältnissen noch verstärkt wird (D. **167**, 288). Ein Zusatz von 20 Proc. Eisen färbt das Gold grau, und wenn er weiter gesteigert wird, kommen blaue Farbtöne zum Vorschein.

Für die Goldmünzen Deutschlands und der meisten europäischen Staaten ist gegenwärtig durch die Münzkonvention, der auch die Ver. Staaten v. N.A. und China beigetreten sind, ein Feingehalt von 900 Th. festgesetzt; ältere Goldmünzen besassen einen höheren Goldgehalt, z. B. alte ungarische Dukaten 989,5 Tausendstel. Die für Goldwaarenfabrikanten gesetzlich zugelassenen Feingehalte weichen in den verschiedenen Ländern von einander ab: feine Goldwaaren gehen selten über 800 Th. und ordinäre selten unter 200 Th. Fein-

gehalt herunter. Solchen ordinären Waaren wird oft das Aussehen von goldreichen gegeben, indem man ihnen durch Beizen mit Schwefel- oder Salpetersäure, an der Oberfläche Kupfer oder Silber entzieht. Aus Japan werden unter dem Namen Shakdo Waaren aus Kupfer-Goldlegirung mit 1 bis 10 Proc. Gold- und häufig etwas Antimongehalt eingeführt, deren dunkelblaue ins Schwarze gehende Oberfläche durch Beizen in einer siedenden Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan hergestellt ist (D. Bd. **183**, 289).

Eine als Nürnberger Gold bekannte zur Anfertigung ganz billiger Schmuckwaaren dienende Legirung besteht aus Aluminiumbronce, der bis zu 2,5 Proc. Gold zugesetzt sind.

b. Silberlegirungen. Beim Silber genügen wie beim Golde 10 Proc. Kupferzusatz um es gegen rasches Abschleissen zu schützen. Die deutschen Markstücke, österreichische Gulden und die grösseren Silbermünzen verschiedener anderer Länder haben einen Feingehalt von 900 Th.; selten ist derselbe höher, häufig niedriger. Besonders bei den silbernen Scheidemünzen setzt man bis zu 60 Proc. Kupfer zu, damit ihr Format nicht zu klein ausfalle. Bei der Anfertigung von Silberwaaren geht man nicht unter einen Feingehalt von 750 Th., oft aber wesentlich darüber hinaus, z. B. in Frankreich bis zu 950 Th.

Das Silber vereinigt sich weniger leicht mit dem Kupfer zu homogenen Legirungen als das Gold, und eine weitere Schwierigkeit beim Giessen derselben bietet die Neigung des Silbers den während des Schmelzens aufgenommenen Sauerstoff unter Spatzen zu entlassen, wodurch die Gussstücke blasig werden. Der Kupferzusatz ist nicht im Stande, dies ganz zu verhindern, dagegen thun dies geringe Mengen Zink (bis zu 1 Procent).

Die grosse Verwandtschaft des Silbers zum Zink ist bekannt (vrgl. Seite 490 ff.). Man ist mit dem Zusatz von Zink neben Kupfer bis zu 10 Proc. gegangen. Ebenso ist als drittes Metall Cadmium zugesetzt worden. Diese Legirungen zeichnen sich durch Giessbarkeit aus und sind leicht zu bearbeiten.

Andererseits hat man die starkfärbende Kraft des Nickels und des Aluminiums benutzt, um kupferreichen Silberlegirungen eine weisse Farbe zu geben und dieselben im Vergleich zu Silber-Kupferlegirungen bedeutend billiger herzustellen. Die Silber-Kupfer-Nickellegirungen (Argent-Ruolz) aus 20 bis 40 Proc. Silber, 30 bis 60 Proc. Kupfer und 20 bis 35 Proc. Nickel bestehend, besitzen eine grosse Härte. Um dieselbe abzumindern und sie leichter bearbeiten zu können, wird ein bis 16 Proc. steigender Zinkzusatz gegeben (D. Bd. **167**, 288; Bd. **172**, 433; Bd. **189**, 267).

In Japan wird einer Silber-Kupferlegirung, welche bis 50 Proc. Silber enthält und unter dem Namen Japanisches Silber (Schibuschi) bekannt ist, durch Behandlung mit der vorher beim Shakdo erwähnten Beize eine graugrüne Farbe gegeben (D. Bd. **183**, 289).

4. Legirungen der Platinmetalle.

Das Platin besitzt neben der grossen Schwerschmelzbarkeit und der bedeutenden Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, welche Eigenschaften es als Laboratoriumsgeräthe und für manche Zwecke der

chemischen Industrie unersetzlich machen, eine grosse Weichheit. Es ist wenig härter als Gold und deshalb dem Verschleiss stark unterworfen. Nur einige Metalle seiner eigenen Gruppe, Iridium und Rhodium, sind geeignet, die Härte des Platins zu steigern, ohne jene hervorragenden Eigenschaften zu beeinträchtigen. Ein Zusatz von Iridium hebt nicht nur die mechanische, sondern auch die chemische Widerstandsfähigkeit des Platins, ohne seiner Geschmeidigkeit starken Abbruch zu thun. Iridium bildet deshalb einen häufigen Bestandtheil der Platingeräthe.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin hat in neuerer Zeit absolut reine Platin-Iridium- und Platin-Rhodiumlegirungen zum Zwecke von elektrischen Messungen hoher Temperaturen hergestellt. Es wurden hauptsächlich folgende Legirungen wissenschaftlich untersucht:

Platin	99	98	95	90	60	Proc.
Iridium	1	2	5	10	40	Proc.

Platin	90	80	70	60	Proc.
Rhodium	10	20	30	40	Proc.,

wobei sich ergab, dass die Grenze der Verarbeitbarkeit bei beiden Legirungen erst bei einem Zusatz von 40 Proc. des Iridiums bezw. Rhodiums eintrat, dass aber Iridium in geringen Mengen die Eigenschaften des Platins weit stärker beeinflusste als Rhodium.

Bereits 1874 stellte Deville mittelst des von ihm erfundenen Schmelzverfahrens (vrgl. Seite 598) einen 250 kgr schweren Block von Platin-Iridiumlegirung her:

Pt	Ir	Rh	Fe	Cu	
89,440	10,370	0,060	0,006	0,130	Proc.,

welcher zur Anfertigung französischer Normalmasstäbe verwendet werden sollte (D. **213**, 337).

Die Anwendung des Knallgasgebläses und ähnlich konstruirter Oefen mit Kalksohle ist noch jetzt bei Anfertigung von Platinlegirungen mit höherem Platingehalt unentbehrlich.

Obgleich sich das Platin mit den meisten anderen Metallen leicht legirt, konnten doch nur wenige dieser Legirungen praktische Bedeutung erlangen.

Legirungen der Edelmetalle mit Platin haben eine beschränkte Anwendung gefunden. Ein Zusatz von Platin macht Gold und Silber härter und verleiht namentlich ersterem einen hohen Grad von Elasticität. Platin-Goldlegirungen, welche auch Silber oder Palladium enthalten, werden als Blech und Draht zur Anfertigung künstlicher Gebisse verwendet; aus Platin-Silber- und Platin-Silber-Kupferlegirungen werden Schmucksachen angefertigt.

Platinbronce, Nickel, Zinn, Platin und unter Umständen auch Kupfer, Zink und Silber enthaltend, dient zur Anfertigung mannigfacher Luxusgegenstände, Essgeräthe, Schmuck u. drgl. Für Röhren von Fernrohren ist z. B. eine Zusammensetzung von 10 Th. Nickel, 2 Th. Platin und 2 Th. Zinn angewandt worden.

Platin besitzt eine stark färbende Kraft. Mit Kupfer legirt bringen (nach Krupp: „Die Legirungen") schon 4 Proc. eine rosen-

rothe Farbe zuwege, welche bei höheren Gehalten in Goldgelb übergeht. Da diese weit dauerhafter ist als die von Tombak, ist das Material wohl zu Schmuckgegenständen verarbeitet worden. Wichtiger ist die Herstellung von Metallspiegeln für optische Instrumente. Die dazu verwendete Legirung besteht aus 7 bis 16 Th. Platin, 16 bis 7 Th. Kupfer und etwa 1 Th. Zink, welches zur Beförderung der Giessbarkeit zugesetzt wird (Bischoff: „Das Kupfer"). Spiegel aus diesem Metall übertreffen an Politurfähigkeit und Beständigkeit die Broncespiegel, denen übrigens gelegentlich auch Platin und etwas Arsen zugesetzt wird.

Sehr hohe Ansprüche sind an das Material zu stellen, aus welchem Uhrentheile angefertigt werden sollen. Dieselben müssen mit der Härte und Elasticität des Stahls eine grosse Dehnbarkeit und einen geringen Ausdehnungscoëfficienten vereinigen und dürfen weder oxydirbar noch magnetisch sein. Schweizer und englische Uhrenfabriken verwenden für Axenlager in Uhren eine Legirung aus 18 Th. Gold, 11 Th. Silber, 6 Th. Palladium und 18 Th. Kupfer, welche geringere Reibung verursacht wie Lager aus gebohrten Edelsteinen (Rubinen). Ostermann und Pripp (D.R.P. 44473) und Paillard (D.R.P. 38445) benutzen für Uhrentheile Legirungen von folgender Zusammensetzung:

Legirungen von Ostermann und Pripp:

Platin	62,75	62,75	62,75	54,32
Kupfer	18,00	16,20	16,20	16,00
Nickel	18,00	18,00	16,50	24,70
Cadmium	1,25	1,25	1,25	1,25
Kobalt	—	—	1,50	1,96
Wolfram	—	1,80	1,80	1,77

Legirungen von Paillard:

Palladium	72	72	70
Kupfer	18,5	18,5	25
Silber	6,5	7,0	4
Rhodium	1,0	—	—
Platin	0,5	0,5	—
Gold	1,5	—	—
Nickel	—	2	1

Vorzügliche aber kostspielige Schreibfedern, welche weder von der Tinte angegriffen, noch durch die Reibung abgenutzt werden, fertigt man aus einer Legirung, bestehend aus 1 Th. Kupfer, 4 Th. Platin und 3 Th. Silber an; man giebt ihnen sogar Spitzen — vermittelst des Knallgasgebläses angeschmolzen — aus der sehr harten Osmium-Iridiumlegirung.

5. Quecksilberlegirungen.

(Amalgame.)

Mit den meisten Metallen legirt sich das Quecksilber direkt und mit anderen, zu denen es nur eine geringe Verwandtschaft besitzt, z. B. mit Eisen, können die Legirungen auf indirektem Wege durch Behandeln der äusserst fein vertheilten Metalle mit Queck-

silberlösungen hergestellt werden. Verschiedene Amalgame finden sich fertiggebildet in der Natur vor (vrgl. Seite 480 u. 546).

Die Amalgame sind recht geeignet, um das Wesen der Legirungen nach manchen Richtungen hin zu studiren. Beim Lösen der Metalle in überschüssigem Quecksilber sind sie flüssig; nach kürzerer oder längerer Zeit — oft erst nach Tagen — scheiden sich feste, krystallisirte, nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte Legirungen aus. Dieser Vorgang wird durch Temperaturerniedrigung befördert. Dass diese schon in der Lösung vorgebildet waren, zeigt die Möglichkeit, sie durch Abpressen — z. B. durch sämisch gegerbtes Leder — von der Mutterlauge, einem metallärmeren Amalgam zu trennen (vrgl. Seite 527). Auch die Erscheinungen der Saigerung treten bei flüssigen Amalgamen sehr deutlich hervor.

Eine ziemlich grosse Anzahl von Amalgamen findet technische Verwendung. Die Benutzung der leichten Amalgamationsfähigkeit von Gold und Silber zur Gewinnung dieser Metalle aus ihren Erzen ist bereits an anderer Stelle dieses Werkes ausführlich behandelt worden. Diese Legirungen dienen auch zur Feuervergoldung von Metallen, der solidesten von allen, welche vor Einführung der galvanischen Vergoldung und Versilberung eine bedeutende Rolle spielte. Das Amalgam wird auf die blank gebeizte Metallfläche aufgestrichen und dann das Quecksilber durch Erhitzen ausgetrieben (abgeraucht).

Zum Belegen der Spiegel benutzt man ein Zinnamalgam, welches ein Viertel bis ein Fünftel Zinn enthält. Zur Herstelluug legt man ein Staniolblatt auf eine genau horizontale, aber verstellbare Tischplatte, netzt dasselbe durch Ueberreiben von etwas Quecksilber mittels eines wollenen Tuches und giesst dann eine bis 5 mm tiefe Quecksilberschicht darüber. Die mit Natronlauge abgewaschene Glasplatte wird darauf von der schmalen Seite so darüber geschoben, dass sie auf der Quecksilberschicht ruht. Beim allmählichen Neigen der Tischplatte und beim späteren Beschweren der Glasplatte mit Gewichten läuft die Hauptmenge des Quecksilbers ab. Zuletzt, wenn das Zinnamalgam genügend festhaftet, wird der Spiegel in eine vertikale Lage gebracht und verbleibt darin wochenlang, bis das letzte überschüssige Quecksilber abgetropft ist. — Gegenwärtig werden viele Spiegel durch Ueberziehen mit einer dünnen Schicht Silber, welches sich bei der Zersetzung organischer Silbersalze ausscheidet, hergestellt.

In der zahnärztlichen Praxis finden verschiedene Amalgame zu Zahnplomben Verwendung. Früher war ein Kupferamalgam, welches in siedendem Wasser weich und plastisch wurde, beliebt. Beim allmählichen Festwerden erlangt es eine solche Härte, dass es sich walzen, prägen und poliren lässt. An seiner Stelle wendet man jetzt Amalgame von Zinn und Cadmium mit ähnlichen Eigenschaften oder die in der Wärme bildsameren aus Cadmium-Zinn-Wismuth an, welche immer ihre weisse Farbe beibehalten, was bei dem Kupferamalgam nicht der Fall war. Man stellt diese Amalgame durch Auflösen der fein vertheilten Metalle in überschüssigem Quecksilber her. Sie werden zu dem Behufe mit demselben verrieben oder in das erwärmte Quecksilber eingetragen. Den Ueberschuss des letzteren beseitigt man vermittelst Abpressen durch Leder.

Die Zinkplatten in galvanischen Batterien erhalten von aussen einen Ueberzug von Zinkamalgam, damit die Elemente einen gleichmässigeren und in Folge dessen länger dauernden Strom liefern. Für Elektrisirmaschinen wendet man als Reibzeug das sogenannte Kienmayer'sche Amalgam an, welches auf 2 Th. Quecksilber je 1 Th. Zinn und 1 Th. Zink enthält.

Der Schmelzpunkt der leichtflüssigen Legirungen (vrgl. S. 735) wird durch Einrühren von etwas Quecksilber in die geschmolzene Masse noch weiter erniedrigt. Ein bestimmtes, sehr dünnflüssiges Amalgam dieser Art, bestehend aus 45 Th. Wismuth, 17 Th. Blei, 20 Th. Zinn und 10 Th. Quecksilber, welches schon bei 70,5° C. schmilzt und nach dem Erstarren eine ziemliche Festigkeit zeigt, wird statt des ehemals üblichen gefärbten Wachses zur Herstellung anatomischer Präparate durch Einspritzung benutzt. Ein anderes, welches auf 15 Th. Wismuth, 8 Th. Blei, 4 Th. Zinn, 3 Th. Cadmium und 2 Th. Quecksilber enthält, zeichnet sich durch hervorragende Plasticität aus und giebt die feinsten Reliefformen wieder. — Das krystallisirende Cadmiumamalgam (Cd_5Hg_8) mit 26 Th. Cadmium und 74 Th. Quecksilber in geringem Ueberschusse von Quecksilber gelöst, dient als Metallkitt. Es ist zunächst bei gelinder Erwärmung knetbar wie Wachs, nimmt aber allmählich eine bedeutende Härte an.

6. Zinnlegirungen, Bleilegirungen und Zinklegirungen.

a. Zinn-Bleilegirungen. Ausser zur Verzinnung des Eisens findet das Zinn trotz seiner Beständigkeit und schönen weissen Farbe wenig Verwendung im reinen Zustande, weil es zu weich ist.

Das Zinn wird hauptsächlich mit Blei legirt (vrgl. Seite 463) und als weitere Metalle treten häufig Antimon, geringe Mengen Kupfer und selten etwas Zink hinzu. Ein Zusatz von Blei, mit dem sich das Zinn leicht in allen Verhältnissen mischt, befördert die Giessbarkeit der Legirung, ertheilt ihr aber nur einen mässigen Grad von Härte und vermindert auch den hohen Grad von Geschmeidigkeit, der dem Zinn eigen ist, nicht sehr beträchtlich. Antimon und noch mehr Kupfer üben in beiden Richtungen eine weit stärkere Wirkung aus; bei einem gewissen Gehalte an diesen Metallen wird die Legirung spröde.

Die reine Zinn-Bleilegirung findet seit alten Zeiten Verwendung zur Anfertigung von Essgeschirr. Dabei darf aber der Gehalt an letzterer nicht zu hoch steigen, weil sonst durch verdünnte organische Säuren und selbst durch Salzlösungen Blei in gesundheitsschädlichen Mengen aufgelöst wird. Für Deutschland ist 1887 der Maximalgehalt der Legirung an Blei gesetzlich auf 10 Proc. festgesetzt worden. Das Material für Orgelpfeifen enthält bis zu 30 Proc. Blei. Gusswaaren, bei denen es auf Festigkeit und Geschmeidigkeit weniger ankommt, wie Sargbeschläge u. drgl., bekommen einen Bleizusatz bis zu 40 Proc. und Spielwaaren (Zinnsoldaten etc.) bis zu 50 Proc. Blei. Die Legirung mit 40 Proc. Blei hat einen lebhaften Glanz und findet auch zur Anfertigung von Theaterschmuck (Fahluner Diamanten) Verwendung.

b. **Britanniametall.** Seit den vierziger Jahren werden Kannen, Löffel und andere Geräthe für den Haushalt aus sog. Britanniametall gefertigt. Eine brauchbare Komposition besteht aus 90 Th. Zinn und 10 Th. Antimon; um sie jedoch härter und widerstandsfähiger gegen Verschleiss zu machen, werden bei den besseren Qualitäten etwa 2 Theile Antimon durch Kupfer ersetzt. Diese Legirungen vereinigen mit der Beständigkeit des Zinns eine genügende Geschmeidigkeit, um sich durch Walzen, Pressen, Drücken verarbeiten zu lassen; bei geringeren Qualitäten wird gelegentlich etwas Zink zugesetzt. Wenn das Britanniametall nur gegossen werden soll, ohne eine weitere auf Formveränderung abzielende Bearbeitung bei gewöhnlicher Temperatur zu erfahren, wird mehr Antimon (bis zu 16 Proc.) angewandt und etwas Blei zur Beförderung der Giessbarkeit zugesetzt. Man benutzt innen berusste Messingformen zum Giessen dieser Gegenstände, welche, wie auch die aus Blech hergestellten, erst durch Poliren ihren vollen Glanz erhalten.

Die antimonreicheren Sorten des Britanniametalles leiten zu dem sogenannten Weissmetall (Weissguss) über, welches nur zum Guss, hauptsächlich von Achsenlagern, Verwendung findet. Neben Zinn als Hauptmetall und Antimon enthalten diese Legirungen grössere Mengen Kupfer, welches die Härte und Festigkeit steigert, ohne in dem Maasse wie Antimon die Legirung spröde zu machen; dieselbe kann indessen bei weitem nicht mit Bronce in Bezug auf Widerstandsfähigkeit verglichen werden. Die Lager aus Weissmetall greifen die Achse wenig an, aber werden selbst stark abgenutzt und verlangen deshalb viel Schmiermaterial. Bei eintretender Erhitzung kann es vorkommen, dass das Lager wegschmilzt. In der Herstellung sind sie äusserst bequem, da sie, ohne weitere Nacharbeit zu bedürfen, um die Achse herum gegossen werden können.

Bei Erzeugung des Weissmetalls — und des Britanniametalls — wird entweder das Kupfer mit dem Antimon und dem kleineren Theile des Zinns geschmolzen und bei erniedrigter Temperatur der Rest des Zinns zugesetzt, oder man schmilzt das Kupfer mit der Hälfte des Zinns und das Antimon mit der anderen Hälfte, worauf man die beiden Legirungen durch eine dritte Schmelzung vereinigt.

Die Zahl der Recepte für Lagermetall aus Weissguss ist Legion. Die ungefähren Grenzen, welche bei deutschem Fabrikat eingehalten werden, sind: 75 bis 90 Th. Zinn, 8 bis 15 Th. Antimon und 2 bis 9 Th. Kupfer.

Zusätze von Blei und Zink finden sich bei Weissgusslagern geringer Qualität. Steigt der Blei- oder Zinkgehalt, so findet der Uebergang zu den geringwerthigeren Hartblei- und Zinklagern statt. Von diesen enthalten die ersteren bis über 80 Th. Blei, 12 bis 20 Th. Antimon, bis zu 20 Th. Zinn und gelegentlich einige Procente Kupfer. Die letzteren zeigen eine sehr variable Zusammensetzung. Sie bestehen überwiegend aus Zink und enthalten daneben mehr oder weniger erhebliche Mengen Zinn und einige Procent Kupfer, wobei das eine oder andere dieser Metalle auch wohl fehlt. Antifriktionsmetall besteht z. B. aus 85 Th. Zink, 5 Th. Kupfer und 10 Th. Antimon und ein Lagermetall von Dunlevie und Jones aus 52 Th. Zink, 46 Th. Zinn, 1,6 Th. Kupfer und 0,4 Th. Antimon. Oft werden

erhebliche Mengen Blei hinzugefügt, von dem sich mit dem Zink bekanntlich nur geringe Mengen (vrgl. Seite 498) legiren. Das Lagermetall wird in Folge dessen unhomogen und enthält härtere und weichere Partien, was von manchen für vortheilhaft gehalten wird.

c. Letternmetall und Schrotmetall. Ausser den vorher besprochenen giebt es noch zwei wichtige Bleilegirungen: das Letternmetall (Schriftgiessermetall) und das Schrotmetall. Als Letternmetall dient Antimonialblei (Hartblei), dessen hüttenmännische Gewinnung Seite 462 besprochen wurde. Das Antimon verleiht dem Blei die für diesen Zweck nöthige Härte; man kann aber nicht über einen Antimongehalt von 25 Proc. hinausgehen, weil die Legirung dann zu spröde würde. Ein Zusatz von Zinn härtet das Blei ebenfalls, ohne seine Geschmeidigkeit stärker zu beeinträchtigen, man fügt deshalb, um widerstandsfähigeres Letternmetall zu erhalten, als drittes Metall häufig 10 bis 20 Proc. Zinn und auch wohl etwas Kupfer (oder Nickel) hinzu, welches in kleinen Mengen eine ähnliche Wirkung hat; in einzelnen Fällen auch etwas Wismuth zur Beförderung der Giessbarkeit.

Zur Erzeugung von Flintenschrot wird dem Blei je nach seiner Reinheit ein von 0,2 bis 0,8 Proc. wechselnder Gehalt an Arsen gegeben. Es wird meist als Realgar dem geschmolzenen Blei zugesetzt, welches unter Bildung von Schwefelblei Arsen daraus abscheidet. Das Arsen steigert die Härte des Bleis bedeutend und macht es leichtflüssiger. Derjenige Arsenzusatz, der die Legirung disponirt, beim Giessen durch ein Sieb runde, von Hohlräumen freie Tropfen zu bilden, muss für jede Bleisorte empirisch ermittelt werden.

d. Zinkguss. Ausser der bereits erwähnten Verwendung zu Legirungen wird das Zink selten mit fremden Metallen versetzt. Der grösste Theil des Zinks wird zu Blechen verwalzt, welche Operation wegen der spröden Natur des Metalles (vrgl. Seite 642) möglichst reines Rohmaterial erfordert. Nur wenn man es zur Herstellung von Gussstücken verwendet, giebt man ihm gewisse Zusätze, um einige üble Eigenschaften, die ihm anhaften, zu verbessern. Ein Zusatz von Kupfer bis zu 10 Proc. vermehrt seine Härte und macht es geeigneter, mit Werkzeugen bearbeitet zu werden, und ein Zusatz von Zinn bis zu 5 Proc. vermindert seine — mit dem starken Schwindmass zusammenhängende — Eigenschaft zu lunkern und beim Erstarren Hohlräume im Innern und unter der Oberfläche zu bilden.

7. Wismuthlegirungen, Cadmiumlegirungen und Lothe.

Um Stücke von Metallen oder Legirungen metallisch mit einander zu verbinden, bedient man sich sogenannter Lothe, welche meist Legirungen sind. Sie werden in geschmolzenem Zustande in möglichst dünner Schicht zwischen die reinen Metallflächen der zusammen zu löthenden Stücke gebracht. Die Lothe erfüllen dann ihren Zweck, wenn sie sich mit jedem der zu vereinigenden Metalle chemisch verbinden, d. h. Legirungen mit ihnen bilden: sie müssen also zu beiden eine ausgesprochene Verwandtschaft haben.

Je nach der Verwendungsart der gelötheten Stücke hat die Löthnaht verschiedenen Bedingungen zu entsprechen. Damit sie dünn ausfalle, muss das Loth entsprechend dünnflüssig sein. Dies ist mit leichtschmelzigen Legirungen leichter zu erreichen, als mit schwerschmelzigen. Wenn die Löthenaht aber — wie eine gute Schweissnaht — dieselbe oder annähernd dieselbe Festigkeit haben soll, wie die Metallstücke, oder wenn die betreffenden Gegenstände einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, so sind nur schwerschmelzige Lothe zu verwenden. Niemals aber darf das Loth schwerer schmelzbar sein, als die zu löthenden Metalle.

Die Lothe werden dementsprechend allgemein in Weich- oder Schnelllothe und in Hartlothe, d. h. in leicht- und schwerschmelzige eingetheilt, von denen die ersten z. B. bei den Klempnerarbeiten, die mit dem Löthkolben ausgeführt werden, zur Verbindung von Weissblech oder Zinkblech vollkommen ausreichen.

In vielen Fällen, besonders bei Kunstgegenständen, ist auch darauf zu achten, dass die Farbe des Lothes mit der des Löthstückes übereinstimmt, ebenso, dass das chemische Verhalten gegen äussere Einflüsse nicht wesentlich abweicht: Edelmetalle sind mit Edelmetallen zu löthen, feinere Kupferlegirungen mit ähnlichen, gleichfarbigen u. s. w.

Am besten würden alle aufgezählten Bedingungen erfüllt, wenn Stücke jeden Metalles und jeder Legirung direkt durch Schmelzen der Verbindungsstellen — oder aufgestreuter, gleichartiger Metallspähne — mit einander verlöthet würden. Diese Art des Löthens wird in der That auch vielfach mit Hülfe von Leuchtgasgebläsen ausgeführt. Bleirohre und Apparate von Blei werden fast nicht anders verlöthet. Bei Anwendung des Knallgasgebläses gelingt sogar die Löthung von Platingeräthen.

Seit einigen Jahren können schwerschmelzige Metalle in einfacher Weise nach dem Verfahren de Benardos' unter Benutzung des elektrischen Flammenbogens mit einander verlöthet werden (D. R. P. 45777; 46776; 50909). Diese Methode ist indessen kostspielig und setzt grössere Einrichtungen voraus.

Annähernd wird den an gute Lothe zu stellenden Anforderungen genügt, wenn dieselbe Legirung durch gewisse Zusätze etwas leichtflüssiger gemacht wird, wie dies bei Neusilber und anderen feineren Legirungen geschieht. Die Erfahrungen der Praxis haben für die verschiedenen Metalle und Legirungen geeignete Lothe ausgemittelt, welche entweder fabrikmässig oder von den Verbrauchern im Kleinen hergestellt und nach dem hauptsächlichen Verwendungsbereich als Messingloth, Neusilberloth, Goldloth, Silberloth u. s. w. bezeichnet werden.

a. Weichlothe oder Schnelllothe (Weisslothe, Zinnlothe). Das einfachste Weichloth ist das reine Zinn (S. 230°), welches indess für die allgemeine Anwendung zu kostspielig ist. Die eigentlichen Schnelllothe bestehen aus Zinn und Blei (S. 334°). Je nach dem Mischungsverhältniss der beiden Metalle schwankt der Schmelzpunkt zwischen 180 und 240°. Sehr dünnflüssig ist ein Loth aus 5 Th. Zinn und 3 Th. Blei, welches man als Sickerloth erhält, d. h. den zuletzt erstarrenden Theil, wenn gleiche Gewichtstheile Zinn und Blei zusammengeschmolzen werden. Mit überwiegendem Bleigehalte fangen die Lothe

an, dickflüssiger zu werden. Wenn diese Weichlothe zum Löthen von Gefässen, die zur Aufnahme von Speisen bestimmt sind, benutzt werden, darf der Bleigehalt nach den gesetzlichen Bestimmungen nicht über 10 Proc. betragen. Vor allen Dingen dürfen sie nicht spröde sein und sind deshalb nur aus reinen Metallen zusammenzusetzen. Um Verunreinigungen durch Eisen etc. fernzuhalten, wird zuerst das leichtschmelzigere Zinn in Steingutgefässen eingeschmolzen und dann das Blei in kleinen Stücken hinzugefügt. Nachdem die Legirung durch Rühren mit einem Holzstabe homogen geworden ist, giesst man sie zum Gebrauch in flache Stängelchen.

Durch Zusatz von Wismuth und Cadmium in wechselnden Mengen ist der Schmelzpunkt noch weiter, von 180° bis auf etwa 60°, zu erniedrigen. Alle diese Legirungen sind als Schnelllothe zu gebrauchen, finden aber wegen des hohen Preises von Wissmuth und Cadmium nur in besonderen Fällen Verwendung.

Die Legirung von Lipowitz besteht aus

Cd	Sn	Bi	Pb
3 Th.	8 Th.	15 Th.	8 Th.

Sie fängt schon unter 60° an, weich zu werden. Bei 70° ist sie vollkommen dünnflüssig. Sie hat eine glänzende, silberweisse Farbe, ist sehr geschmeidig und wird benützt, um feine Abgüsse von Gegenständen herzustellen, welche keine hohe Temperatur vertragen.

Der Schmelzpunkt der Wood'schen Legirung, bestehend aus

Cd	Sn	Pb	Bi
1 Th.	4 Th.	2 Th.	4 Th.

liegt wenig über 60°. Das Rose'sche Metall

Sn	Pb	Bi
3 Th.	8 Th.	8 Th.

schmilzt bei 79°. Durch Zusatz von so viel Quecksilber, dass die Härte und Festigkeit im kalten Zustande keine Einbusse erfährt, können die Schmelzpunkte dieser Legirungen noch weiter ermässigt werden. Beim Erwärmen werden sie weich und lassen sich in beliebige Formen kneten. Auch zum Verbinden von Metallen als sogenannte Metallkitte sind sie zu gebrauchen.

Andere leichtschmelzige Legirungen sind nach Krupp („Die Legirungen") besonders als Chlichirmetalle geeignet, z. B. eine antimonhaltige Legirung von folgender Zusammensetzung:

Bi	Pb	Sn	Sb Proc.
9	32,5	48	10,5

welche sich durch ihre Härte auszeichnet; doch steht ihr die Cadmiumlegirung:

Cd	Sn	Pb Proc.
21	33	46

die einen noch niedrigeren Schmelzpunkt hat, hierin nicht nach.

b. Hartlothe oder Schlaglothe (Strenglothe). Während die Weichlothe sämmtlich weiss sind, kommen unter den Hartlothen viele wegen ihres Gehaltes an Gold oder Kupfer gelb bis roth gefärbte vor.

α. Messingschlaglothe. Gusseisen und Schmiedeeisen werden wohl

mit reinem Kupfer gelöthet; gewöhnlich aber nimmt man dazu die zum Löthen von Messing, Bronce, Kupfer dienenden Schlaglothe, deren Name wohl davon herrührt, dass die gelötheten Stücke eine Bearbeituug mit dem Hammer aushalten müssen. Sie bestehen aus Kupfer und Zink, oder enthalten neben diesen beiden Metallen noch Zinn, sind also Messing oder Broncen. Je nach dem Verwendungszwecke werden sie mehr oder weniger strengflüssig hergestellt.

Die zum Löthen von zinkhaltigen Legirungen hergestellten Lothe enthalten stets erheblich mehr Zink als das Löthstück, weil eine starke Verflüchtigung des ersteren beim Abschmelzen kleiner Mengen des Lothes an freier Luft durch das Gebläse stattfindet.

Bei der Herstellung geht man am besten von gutem, homogenem Messing (Messingblech) aus, fügt, nachdem dasselbe im Tiegel niedergeschmolzen ist, die erforderliche Menge eisenfreies Zink und eventuell Zinn hinzu, rührt mit einem Holzstabe gut um, und erzeugt durch Zerschellen des in Wasser fallenden Stahles feine Granalien.

Zum Löthen von Kupfer und Eisen dient das normale Messing mit etwa 40 Proc. Zink; bei höherem Zinkzusatz werden die Lothe leichtflüssiger und spröder. Ein leichtflüssiges Schlagloth für zinkreiches Messing besteht zu zwei Drittel aus Zink. Zwischen den beiden Lothen stehen noch mittelstrengflüssige, etwa Kupfer und Zink zu gleichen Theilen enthaltend.

β. Neusilberloth. Das strengflüssige und widerstandsfähige Neusilberschlagloth findet ausser für Gegenstände aus Neusilber für solche aus Stahl und Eisen Anwendung, wenn die (übrigens wenig sichtbare) Löthstelle hohe Temperaturen auszuhalten hat und grössere Festigkeit haben soll, wie sie Messingschlagloth besitzt. Das Loth ist zinkreiches Neusilber von der Beschaffenheit, dass es sich heiss — nach dem Ausgiessen — mässig leicht zu Körnern zerschlagen lässt. Seine Zusammensetzung richtet sich nach der des Neusilbers (vrgl. Seite 723), welches mit etwa 35 bis 45 Proc. Zink zusammengeschmolzen wird.

γ. Silberlothe. Das Silberloth wird ausser für Gegenstände aus Silber auch für solche aus Kupfer, Stahl und Eisen benutzt. Die Silber-Kupferlegirung mit 750 Th. Feingehalt ist ein Schlagloth von grosser Festigkeit und Dehnbarkeit, dessen sich die Mechaniker zum Löthen von feinen Werkstücken bedienen, welche noch weiter bearbeitet werden sollen. Wenn keine so hohen Anforderungen an die Festigkeit und Geschmeidigkeit des Lothes gemacht werden, erhält dasselbe einen geringeren Gehalt an Silber, und zum Löthen von leichter schmelzbaren Legirungen wird sein Schmelzpunkt durch einen Zusatz von Zink entsprechend erniedrigt. Man stellt es durch Zusammenschmelzen von Feinsilber mit 30 bis 50 Theilen Messing her und fügt unter Umständen noch etwas Zink hinzu, wodurch das Loth leichtschmelzig, aber auch spröde wird.

δ. Goldlothe. Mit reinem Gold wird Platin gelötet. Die eigentlichen Goldlothe sind meist aus Gold, Silber und Kupfer zusammengesetzt. Sie müssen möglichst genau die Farbe der zu löthenden Gegenstände haben. Die gewünschte Schmelzbarkeit wird erforderlichen Falles durch Zusatz von geringen Mengen Zink erzielt.

Ueber Lothe für Aluminium und Aluminiumbronce sind bereits früher Angaben gemacht worden (vrgl. Seite 206 u. 714).

Als Löthmittel werden Substanzen benutzt, welche die blanken Metallflächen vor Oxydation schützen, bezw. die gebildeten Metalloxyde auflösen. Beim Weichlöthen wird Salzsäure, Salmiak, Chlorzink, vorzugsweise sog. Löthwasser (eine Lösung von Chlorzink-Chlorammonium), ausserdem aber auch Oel, Terpentin und Kolophonium benutzt. Beim Hartlöthen wendet man reducirende und verschlackende Substanzen, Borax, Cyankalium, Glaspulver (Sand und Soda) an. Als Hartlothwasser ist eine Lösung von Phosphorsäure in Weingeist im Gebrauch.

8. Eisenlegirungen.

Von den Eisensorten, deren Verhalten durch ihren Gehalt an Kohlenstoff, Silicium, Phosphor oder Mangan bestimmt wird — Manganstahl ausgenommen — ist an anderer Stelle dieses Werkes ausführlich berichtet worden (vrgl. Eisen); es sind also nur noch die wenigen noch übrigen Eisenlegirungen zu berücksichtigen, welche in der Praxis Verwendung gefunden haben.

a. Wolframstahl und Chromstahl. Zum Theil haben die Zusätze zum Stahl den Zweck, die beträchtliche Härte, die demselben durch seinen Kohlenstoffgehalt gegeben werden kann, noch zu erhöhen, um Werkzeuge zu gewinnen, welche geeignet sind, andere sehr harte Körper, z. B. Stahl, weisses Gusseisen u. dergl. zu bearbeiten. Unter den vielen für diesen Zweck versuchten Körpern haben nur Wolfram und Chrom die Erwartungen erfüllt. Sie allein verleihen dem Stahl zwar keine Härtbarkeit; aber in mässiger Menge dem Kohlenstoffstahl zugesetzt, erhöhen sie die Härte und Festigkeit, sowie die Härtungsfähigkeit desselben, ohne seine Geschmeidigkeit zu beeinträchtigen, so dass Wolframstahl und Chromstahl die Härte eines hochgekohlten Kohlenstoffstahls erreichen, ohne dessen Sprödigkeit zu haben. Auch nehmen sie dem Stahl nicht seine Schmiedbarkeit und Schweissbarkeit, wie es ein hoher Kohlenstoffgehalt thut.

Wolframeisen wird durch Schmelzen von Wolframit (wolframsaurem Eisen- und Manganoxydul mit ungefähr 75 Proc. Wolframsäure) mit Kohle und Eisen in Tiegeln hergestellt und von diesem Produkte beim Tiegelstahlschmelzen so viel zugesetzt, dass der Wolframstahl höchstens 8 Proc. Wolfram enthält. Der Kohlenstoffgehalt beträgt im Maximum 1,5 Proc. und wird um so mehr beschränkt, je höher der Wolframgehalt steigt. Der höherprocentige Wolframstahl wird naturhart gebraucht, weil er des Härtens nicht bedarf und es auch schwer vertragen würde, ohne zu zerspringen.

Chrom wirkt als Zusatz zum Stahl weit energischer als Wolfram, weshalb ein Gehalt von 1 bis 2 Proc. daran selten überschritten wird. Das Chromeisen, welches als Zusatz beim Tiegelschmelzen dient, wird ebenso wie das Wolframeisen durch Schmelzen von Chromeisenerz mit Kohle und entsprechenden Zuschlägen gewonnen. Eckardt in Dortmund (D.R.P. 44896) will Chromeisen-Manganlegirungen im Hochofen herstellen, welche bei der Erzeugung des Flusseisens wie

Ferromangan verwendet werden sollen. Das Schmieden dieser Extrastahlsorten und das Arbeiten mit ihnen erfordert übrigens eine geschickte Behandlung, denn je mehr die Härte des Chromstahls gesteigert wird, desto grösser wird auch seine Sprödigkeit, besonders seine Empfindlichkeit gegen Schläge, und um so schwieriger wird es, ihn als Meissel zum „Stehen“ zu bringen. (Stahl und Eisen, Bd. **9**, 727.)

b. Nickelstahl. Neueren Datums ist die Verwendung von Nickelstahl zu Panzerplatten für Kriegsschiffe. (Stahl und Eisen, Bd. **12**, 213.) In Frankreich wird derselbe sowohl in Tiegeln wie im Martinofen hergestellt. Ein Zusatz von 4 bis 5 Proc. Nickel zu kohlenstoffarmem Flusseisen ergiebt ein Produkt von wesentlich höherer Festigkeit, ohne dass die Geschmeidigkeit stark beeinträchtigt würde. Ueberdies zeichnet sich der Nickelstahl durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse aus, so dass er sogar zur Herstellung von Feuerbüchsen für Lokomotiven vorgeschlagen worden ist. Bei dem hohen Preise des Nickels wird die Verwendung des Nickelstahls sich wohl hauptsächlich auf solche Fälle beschränken, wo die Materialkosten gegen die Bearbeitungskosten zurücktreten.

Nach Riley verhalten sich die Festigkeitseigenschaften des gewöhnlichen kohlenstoffarmen Flusseisens (mit 0,22 Proc. Kohlenstoff) gegenüber einem Nickelstahl mit 4,7 Proc. Nickelgehalt wie folgt:

	Flusseisen (0,22 Proc. C.)	Nickelstahl (4,7 Proc. Ni; 0,22 Proc. C.; 0,23 Proc. Mn.)
Elasticitätsgrenze . . .	25,19 kg	39,52 kg
Festigkeit	47,24 „	63,77 „
Längendehnung	23 Proc. auf 203 mm	17,75 Proc. auf 203 mm
Querschnittsverminderung	48 Proc.	42 Proc.

Neuerdings werden auf Anregung des „Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses“ in Berlin Versuche angestellt, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Nickelstahles mit wissenschaftlicher Genauigkeit festzustellen (vrgl. Seite 253).

c. Kupferstahl. Ein Zusatz von Kupfer macht nach Bull und Wingham das Eisen sehr hart und steigert seine Festigkeit, wobei die Dehnung rasch abnimmt. Der sogenannte Kupferstahl, welcher sich bis zu einem Gehalte von 4 Proc. Kupfer gut im kalten wie im warmen Zustande bearbeiten lässt, darüber hinaus aber rothbrüchig wird, ist für widerstandsfähige Gussstücke wie Panzer, Geschosse, Walzen u. s. w. vorgeschlagen worden. (Stahl u. Eisen, Bd. **10**, 154.)

d. Manganstahl. Billiger wie die bisher genannten Zusätze kommt Mangan zu stehen, weshalb eine Manganstahl genannte Legirung von grosser Härte und Zähigkeit zu Panzerplatten, Wagenrädern etc. empfohlen wird (Stahl und Eisen, Bd. **11**, 993). Wenn der Mangangehalt 2,5 Proc. überschreitet, wächst die Härte, nimmt aber über 6 Proc. wieder ab, während Festigkeit und Dehnbarkeit steigen, um bei 14 Proc. ihr Maximum zu erreichen. Von 20 Proc. ab tritt eine rasche Abnahme der Festigkeit ein.

e. Aluminiumeisen und Aluminiumstahl. Wichtigkeit scheint neuerdings ein Aluminiumzusatz in Form von Eisenaluminium zu Gusseisen, Puddeleisen und Stahl zur Verbesserung der Qualität dieser Produkte zu erlangen. Aluminiumeisen wird in gleicher Weise wie Aluminiumkupfer beim pyroelektrischen Verfahren sowohl nach Cowles wie nach Héroult (vrgl. Seite 220 u. 222) oder durch Eintragen von reinem Aluminium in geschmolzenes Hämatitroheisen gewonnen. Das Aluminium wirkt wie Silicium auf Ausscheidung des Kohlenstoffs, und seine Einführung ist von einer bedeutenden Temperaturerhöhung begleitet. Ferroaluminium ist sehr hart und spröde, so dass es sich leicht zerschlagen lässt. Man setzt es zu Raffinationszwecken dem Eisenbade in grösserer Menge zu, als zur Desoxidation erforderlich ist, da man Werth darauf legt, einen Ueberschuss von Aluminium im Fertigprodukt zu haben, weil dasselbe eine gute Einwirkung auf die Qualität des Eisens ausübt. Es macht das Eisen flüssiger und steigert seine Festigkeit, Härte und Zähigkeit über das Mass der durch die Desoxidation erzielten hinaus. Ein gewöhnliches Puddeleisen z. B. zeigte eine Bruchfestigkeit von 28,5 kg auf den Quadratmillimeter bei einer Dehnung von 10 Proc. (auf 203 mm); dasselbe Puddelroheisen ergab nach der Behandlung mit 0,25 Proc. Aluminium ein Produkt mit einer gleichmässig feinkörnigen Textur, statt der sehnigen, und einer Zerreissfestigkeit von 48,8 kg bei 28 Proc. Dehnung. (Stahl u. Eisen, Bd. **10**, 129.)

Litteratur des Eisens.

Andrée, Die Metalle bei den Naturvölkern (Leipzig 1884).
Beck, Die Geschichte des Eisens in techn. und kulturgeschichtl. Beziehung (Braunschweig 1884).
Beckert, Leitfaden zur Eisenhüttenkunde (Berlin 1885).
Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (2. Aufl. Berlin 1889).
Dürre, Die Anlage und Einrichtung der Eisenhütten (Leipzig 1882—1891).
Gruner, Traité de metallurgie (Paris 1875—1878).
Howe, The Metallurgy of Steel (New-York 1890).
Karsten, Handbuch der Eisenhüttenkunde (3. Aufl. Berlin 1841).
Ledebur, Zur Geschichte des Eisens. Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen auf das Jahr 1881 (Freiberg).
Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde (Leipzig 1884).
Ledebur, Das Roheisen mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung für die Eisengiesserei (3. Aufl. Leipzig 1891).
Ledebur, Ueber die Beizbrüchigkeit des Eisens (Stahl und Eisen 1887, S. 681, 1889, S. 745).
R. Mannesmann, Studien über den Cementstahlprocess (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses. 58. Jahrg. [1879], S. 31).
Simmersbach, Die Koksfabrikation im Oberbergamtsbezirk Dortmund. (Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuss. Staate, Bd. 35, 1887, S. 277).
Stahl und Eisen, Zeitschrift des Vereins deutscher Eisenhüttenleute (Düsseldorf).
Wedding, Handbuch der Eisenhüttenkunde (1. u. 2. Aufl. Braunschweig 1864—74 und 1891).

Register.

A.

B.

C.

D.

F.

H.

I.

J.

K.

M.

N.

O.

P.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Abkürzungen.

A. — Liebigs Annalen.
A.B. — Monatsberichte der Berliner Akademie.
A.Ch. — Ann. de chimie et de physique.
A.Min. — Ann. des Mines.
B. — Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft.
B.H.Z. — Berg- und Hüttenmänn. Zeitung.
Ch.N. — Chemical News.
Ch.Z. — Chemiker-Zeitung.
C.r. — Comptes rendus.
D. — Dinglers Polytechn. Journal.
P.A. — Poggendorfs Annalen.
Soc. — Journ. of the ch. soc. of London.
W.J. — Wagners Jahresbericht.

Druckfehlerverzeichniss.

Seite 20	— 12	Z. v.	unten	statt	elektronegative lies elektropositive.
„ 20	— 11	„ „	„	„	elektropositive lies elektronegative.
„ 21	— 31	„ „	„	„	10^1 lies 10^{-1}.
„ 26	— 28	„ „	„	„	$A_2 g SO_4$ lies $Ag_2 SO_4$.
„ 31	— 14	„ „	„	„	Kupferchlorid lies Kupferchlorür.
„ 249	— 9	„ „	oben	„	$Ni(OH)_4$ lies $Ni(CO)_4$.
„ 251	— 1	„ „	„	„	Nickeloxyd lies Nickeloxydul.
„ 336	— 10	„ „	„	„	lnttirt lies lutirt.
„ 525	— 25	„ „	„	„	Natronamalgam lies Natriumamalgam.
„ 571	— 16	„ „	unten	„	Holf lies Nolf.
„ 578	— 12	„ „	„	„	2 Th. KCN lies 2 Moleküle KCN.
„ 578	— 12	„ „	„	„	1 Th. Au lies 1 Atom Au.
„ 616	— 6	„ „	oben	„	Galerenofen lies Galeerenofen.

